

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

Katedra netkaných textilií

Obor: 3106-T004 Netkané textilie

**Kompozitní materiály vyztužené elektrostaticky zvlákněnými
nanovláknny**

Composite materials reinforced by electrospun nanofibers

Rozsah práce a příloh:

Počet stran textu: 63

Počet obrázků: 30

Počet tabulek: 26

Počet grafů: 14

Počet příloh: 3

Liberec 2006

Šárka Jasanová

P r o h l á š e n í

Prohlašuji, že předložená *diplomová* práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušil/a autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním *diplomové* práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byl/a jsem seznámen/a s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Beru na vědomí, že si svou diplomovou práci mohu vyzvednout v Univerzitní knihovně TUL po uplynutí pěti let po obhajobě.

V Liberci, dne 1. ledna 2006

.....

Podpis

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Evě Košťákové za odborné připomínky, cenné rady, vstřícnost a všestrannou pomoc, které mi byly v průběhu práce poskytnuty.

Také bych touto cestou ráda poděkovala rodičům, bratrovi a všem blízkým za podporu, kterou mi věnovali během celého studia.

ANOTACE

Kompozitní materiály vyztužené elektrostaticky zvlákněnými nanovlákný

Diplomová práce se zabývá výrobou kompozitních materiálů vyztužených elektrostaticky zvlákněnými nanovlákný s využitím ultrazvuku a testováním některých vlastností. Kompozitní materiály jsou složeny z elektrostaticky zvlákněné nanovláknenné vrstvy z polyvinylalkoholu nebo z polyamidu 6.12 použitých jako výztuž a epoxidových pryskyřic sloužících jako matrice. Teoretická část obsahuje rešerši, obecné pojednání o kompozitních materiálech, nanovlákných, elektrostatickém zvláknění a o ultrazvuku. V experimentální části jsou popsány zkoušky provedené na nanovláknenné vrstvě, výroba kompozitního materiálu a zkoušky pevnosti v tahu. Z naměřených hodnot pevností v tahu se stanovil synergický efekt.

ABSTRACT

Composite materials reinforced electrospun nanofibers

This diploma work deals with production composite materials reinforced by electrospun nanofibers by means of ultrasound and testing some property. The composite materials are composited from electrospun nanofibers from polyvinylalcohol or polyamide 6.12 used as reinforcement and epoxy resins as matrix. The teoretical part contains a survey on defining generally composite materials, the nanofibers, the electrospinning and the ultrasound. The experimental part describes tests of nanofibers layer, production of composite materials and tests of tensile strength. From the measuring data of tensile strength was appointed the synergetic effect.

OBSAH

1	ÚVOD	9
2	TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1	Kompozitní materiály	10
2.1.1	Definování struktury kompozitu	10
2.1.1.1	Kritická délka vlákna	12
2.1.2	Charakter vlákenných kompozitů	12
2.1.3	Materiál vláken	13
2.1.3.1	Uhlíková vlákna	15
2.1.3.2	Skleněná vlákna	15
2.1.3.3	Kevlarová vlákna	14
2.1.4	Materiál matrice	15
2.1.5	Výroba kompozitních materiálů	16
2.1.5.1	Nejčastěji používané výrobní technologie	17
2.2	Nanovlákná	20
2.2.1	Metody přípravy nanovláken	20
2.2.2	Uhlíkové nanotuby a uhlíková vlákna	21
2.2.2.1	Využití uhlíkových nanotub	22
2.3	Elektrostatické zvláknění	23
2.3.1	Technologie výroby nanovláken bez použití zvláknovací trysky	24
2.3.2	Elektrostaticky zvláknitelné polymery	25
2.3.3	Parametry elektrostatického zvláknění	26
2.3.4	Vlastnosti nanovláken	27
2.3.5	Využití elektrostaticky zvlákněných nanovláken	27
2.4	Ultrazvuk	28
2.3.6	Technologické aplikace ultrazvuku	29
2.3.7	Vznik ultrazvukové kavitace	29
2.3.7.1	Závislost aktivity ultrazvukové kavitace	30
2.3.7.2	Účinky ultrazvukové kavitace a jejich využití	30
2.3.8	Využití ultrazvuku pro lepší impregnaci textilních výztuží	30
2.4	Kompozitní materiály vyztužené elektrostaticky zvlákněnými nanovláknami - rešerše	31
2.5	Základní vlastnosti vlákenných materiálů	35
2.5.1	PVA (polyvinylalkohol)	35
2.5.2	PAD 6,12 (polyamid 6,12)	36

3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37
3.1	Cíl experimentu.....	37
3.2	Postup experimentu	37
3.3	Výroba nanovláknenné vrstvy	37
3.3.1	Použitý materiál	37
3.3.2	Elektrostatické zvláknění.....	39
3.4	Zkoušky a parametry nanovláknenných vrstev	40
3.4.1	Průměr vláken.....	40
3.4.2	Smáčení	40
3.4.3	Orientační kapkový test	41
3.5	Výroba kompozitu s výztuží z nanovláknenné vrstvy	42
3.5.1	Materiál matrice	42
3.5.2	Postup výroby kompozitů s nanovláknennou vrstvou	43
3.6	Zkoušky a parametry vzorků	45
3.6.1	Tloušťka plošné textilie ČSN EN ISO 5084	45
3.6.2	Stanovení tahových vlastností ČSN EN ISO 527	45
3.6.2.1	Velikost a tvar vzorků.....	45
3.6.2.2	Pevnost	46
3.6.2.3	Výpočet napětí a prodloužení	47
3.7	Statické vyhodnocení výsledků	47
4	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUSE	48
4.1	Smáčení	48
4.2	Orientační kapkový test	50
4.3	Zkoušky a parametry vzorků	53
4.3.1	Tloušťka plošné textilie	53
4.3.2	Podíl vláken ve výsledném kompozitním materiálu	53
4.3.3	Pevnost v tahu – synergický efekt.....	54
4.3.4	Řez kompozitním materiálem.....	57
5	ZÁVĚR	59
6	POUŽITÁ LITERATURA.....	62
7	SEZNAM PŘÍLOH	65

Seznam použitých symbolů a zkratk

α	[1]	tvarový součinitel (aspektní poměr)
ρ	[mm]	poloměr základny kulové úseče
σ	[MPa]	pevnost v tahu
α_{\min}	[1]	minimální tvarový součinitel
A	[mm ²]	plocha průřezu
b1	[mm]	šířka zúžené rovnoběžné části
b2	[mm]	šířka konců
ČSN		česká státní norma
d	[mm]	průměr vláken
EN		evropská norma
F	[N]	síla při přetrhu
FS		Fakulta strojní
FT		Fakulta textilní
KMT		Katedra materiálů
KNT		Katedra netkaných textilií
KSP		Katedra strojírenské technologie
KTM		Katedra textilních materiálů
l	[mm]	délka vláken
L	[mm]	počáteční vzdálenost čelistí
l3	[mm]	celková délka
l _c	[mm]	kritická délka vlákna
Lo	[mm]	počáteční měřená délka
LOI		limitní kyslíkové číslo
OA		Obrazová analýza
PA 6,12		polyamid 6.12
PAN		polyakrylonitril
PVA		polyvinylalkohol
RH	[%]	relativní vlhkost
TUL		Technická univerzita v Liberci
V	[mm ³]	objem kulové úseče
v	[mm]	výška kulové úseče

1 ÚVOD

V současné době je kladen stále větší důraz na nové materiály a na možnosti jejich využití, pro dosažení nových a lepších vlastností. Mezi tyto průlomové materiály bez pochyby patří tzv. nano-materiály, jsou to materiály jejichž rozměry se pohybují v submikronové oblasti.

Na počátku všeho byl vznik materiálu se zcela novými a nevšedními vlastnostmi a parametry – nanovláknem. Jejich největší předností a zároveň nedostatkem je jejich obrovský měrný povrch. Snahou je využít tato nanovláknem, která se začala vyrábět ve velkém množství po objevení průmyslově použitelné technologie elektrostatického zvláknění a získání patentu na Katedře netkaných textilií. Velice zajímavou možností bylo použít nanovláknennou vrstvu složenou z napřímených a předpokládá se i z vydloužených vláken o průměru v 1-100 nm jako výztuž do kompozitního materiálu. Jelikož dosud se o to nikdo nepokusil, naším úkolem bylo prozkoumat možnosti realizace výroby kompozitního materiálu, bez předem zaručených výsledků výroby, vlastností a použitelnosti. Můžeme jen říci, že elektrostaticky zvlákněná nanovláknem se nebudou chovat v kompozitním materiálu stejně jako vlákna vhodná pro toto použití a nemohou se jim rovnat jako např. skleněná a kevlarová vlákna či uhlíkové nanotuby, které jsou pro zlepšení vlastností kompozitního materiálu přímo určeny. Je zřejmé, že pro kompozitní materiály vyztužené nanovláknennou vrstvou získanou elektrostatickým zvlákněním bude třeba hledat nové uplatnění.

Tato diplomová práce se zabývá možností výroby kompozitních materiálů z nanovláknenné vrstvy (PVA a PA 6.12) použité jako výztuže a z pryskyřice (epoxidové pryskyřice Epoxy 371 (1200) od SINDAT Plzeň, a.s. a CHS-EPODUR 619-0600 od SPOLCHEMIE, a.s.) použité jako matrice. Cílem experimentu je testování mechanických vlastností vyrobených kompozitních materiálů a to především hodnocení odolnosti v tahu.

Práce na toto téma byla velice časově náročná a vzhledem k povaze nanovláknenné vrstvy také velmi obtížná, ale i velmi zajímavá.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Kompozitní materiály

2.1.1 Definování struktury kompozitu

Definovat kompozitní materiál je složitý problém, protože ještě dnes existují i mezi odborníky z oboru materiálů mnoho nejasností týkající se těchto materiálů.

Slovo „kompozitní“ znamená vytvořený či skládající se ze dvou nebo více částí. Nejčastěji se v literatuře [1] uvádí definice kompozitních materiálů takto:

Jakýkoli materiál, který není čistá látka a obsahuje více než jednu složku, může být teoreticky klasifikován jako kompozitní materiál. Ale odlišení kompozitního materiálu od běžné heterogenní materiálové směsi je tzv. synergický efekt. Synergický efekt nám říká, že kombinací materiálů je nutné získat nové, odlišné vlastnosti, než poskytují samotné materiály nebo lepší vlastnosti než je jen prostý součet vlastností materiálů z nichž se kompozitní materiál skládá. Synergický účinek je tedy objektivní charakteristika, kterou se kompozitní materiály odlišují od ostatních .

Další definici kompozitních materiálů formuloval Bareš [2] takto:

Kompozit je každý materiálový systém, který je složen z více (nejméně dvou) fází, z nichž alespoň jedna je pevná, s makroskopicky rozeznatelným rozhraním mezi fázemi, a který dosahuje vlastností, které nemohou být dosaženy kteroukoli složkou (fází) samostatně ani prostou sumací.

U klasických kompozitních materiálů je jedna složka zpravidla spojitá, houževnatá, anebo plastická a tu nazýváme matrice a jedna nebo více složek (fází) nespojitých (dispergovaných, diskontinuálních), které jsou tvrdší a pevnější těm říkáme výztužné materiály nebo výztuže.

Pro představu nám může posloužit klasické spojení textilních vláken a matrice, kdy jsou textilní vlákna zalita do matrice.

Za nejobecnější definici lze považovat definici navrženou Sodomkou v [3]:

Kompozitní materiály se skládají nejméně ze dvou konstituentů z nichž alespoň jeden je tuhý a jejich vlastnosti se odlišují od vlastností původních konstituentů a vlastností získaných jejich adicí.

Terminologií popisu struktury kompozitních materiálů [1]:

Konstituent je společný název pro složku a fázi. Oba dva poslední pojmy můžeme

chápat v termodynamickém smyslu, který je čtenáři znám z Gibsova pravidla fází.

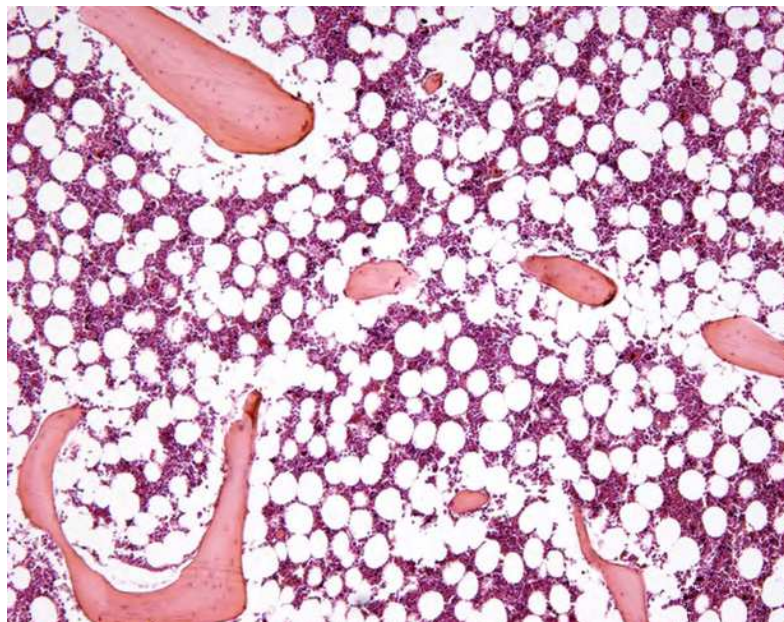
Složka je chemická látka skládající soustavu. Soustavou zde rozumíme kompozitní materiál (netkanou textilií).

Za **fází** kompozitního materiálu označujeme odlišné struktury jedné složky, což je podobné Gibsově definici fáze jako homogenní části soustavy oddělené hranicí od ostatních fází fázovým rozhraním.

Výztužné (nejpevnější části) zavedeny v protáhlých tvarech (vlákna, pásy, folie) jsou nejúčinnější, neboť přenášejí zatížení ⇒

- nespojitá vlákna zpevňují matici vždy méně, než vlákna spojitá
- příliš krátká vlákna se z matrice vytahují

Do skupiny kompozitních materiálů patří i přírodní kompozity [1], jako jsou dřevo, kosti, peří, bambus (tzv. skleněné vlákno přírody), svaly, tkáně atd., viz *obr. č. 1*. V přírodě lze totiž nalézt výhradně materiály na kompozitním principu, čisté, bezdefektní a homogenní materiály se vyskytují velice zřídka. Umělými kompozitními materiály jsou například betony a lamináty. Člověk nevědomky vyráběl kompozitní materiály velmi dávno např. cihly z bláta vyztužené slámou.



Obr. č. 1: Mikroskopický snímek kosti s viditelnými kolagenovými vlákny, které fungují jako výztuž.. Převzato z [5].

2.1.1.1 Kritická délka vlákna

U kompozitů s krátkými jsou vlastnosti kompozitů funkcí délky vlákna [4]. Minimální délka vlákna nezbytná k tomu, aby napětí vlákna dosáhlo svého maxima může být definována jako kritická délka vlákna l_c , touto délkou se převede zatížení z matrice do vlákna a proto se též nazývá přenosová délka zatížení.

Kritická délka vlákna ovlivňuje mezní vlastnosti kompozitu (pevnost) je-li délka vlákna $l > l_c$, vlákna jsou při deformaci přetržena. Je-li délka vlákna $l < l_c$, vlákna jsou vytahována z matrice. Kritická délka vlákna závisí na kvalitě kontaktu matrice/vlákn. Čím vyšší adheze, tím nižší kritická délka

Obecněji charakterizuje krátká vlákna tvarový součinitel (2.1), který je definován jako poměr délky a průměru vlákna. Hodnoty tvarových součinitelů některých složek, viz. tab. č. 1.

$$\alpha = \frac{l}{d} \quad [1] \quad (2.1)$$

kde α je tvarový součinitel (aspektní poměr) [1], písmeno l je délka vlákna [mm] a d je průměr vlákna [mm].

Aby byla výztuž účinná, musí být $\alpha_{\min} = 50$ až 100. Běžně se používá vláken o výchozím aspektním poměru 30 až 500, hodnoty kritického aspektního poměru, tj. poměru kritické délky a průměru vlákna bývají zpravidla v rozmezí 20 až 50.

Koule $l = d$	$\alpha = 1$
Nekonečné vlákno $l \gg d$	$\alpha \Rightarrow ?$
Destička	$\alpha = 1$ až 10 jednotky
Tyčinka (krátké vlákno)	$\alpha \Rightarrow$ desítky


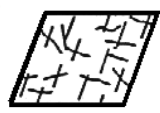

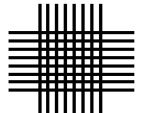

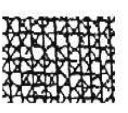


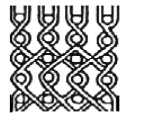



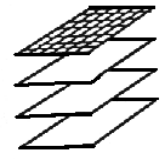
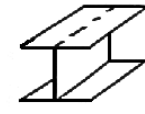
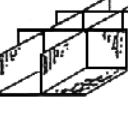
Tab. č. 1: Hodnoty tvarových součinitelů dispergované složky

2.1.2 **Charakter vlákenných kompozitů**

Vláknenné kompozity se vytvářejí z vláken, která se vkládají do matricových materiálů [2]. Matrice zajišťuje spojení vláken dohromady a přenáší namáhání na vlákna. Také chrání vlákna proti porušení okolím a poškození při zpracování, neboť i nepatrné poškození vláken mnohonásobně snižuje mechanické vlastnosti kompozitního

materiálu. U kompozitu s krátkými vlákny je přenos namáhání matricí do vláken závažnější než u kompozitů se spojitými vlákny. Vláknenné kompozity dosahují velmi vysokých pevností a proto se stávají nejdůležitější třídou kompozitních materiálů.

Zhruba lze vláknenné kompozity rozdělit na jednovrstvové a vícevrstvé viz. tab. č. 2.

Osy					
	náhodná	jednoosá	dvouosá	trojosá	víceosá
Rozměry					
1D jednosměrné		pramen 			
2D dvourozměrné	rouno se stříže 	předimpregnovaná vrstva 	plošná tkanina 	trojosá tkanina 	multiaxiální tkanina, pletenina 
3D trojrozměrné					
délkový element		3 – rozměrný prýmek 	vícevrstvá tkanina 	trojosá tkanina trojrozměrná 	multiaxiální trojrozměrná 
rovinový element		laminát 	H nebo I profil 	plástvovitý typ 	

Tab. č. 2: Typ výztuže. Převzato z [4].

2.1.3 Materiál vláken

V dnešní době známe velký počet druhů vláken vyztužující matrice a jejich počet se neustále rozšiřuje [2]. Vedle přírodních vláken (bavlna, celulóza, azbest) jsou

to vlákna kovová a slitinová, whiskery z keramických a metalických materiálů, polykrystalická vlákna z různých keramických materiálů, minerální a samozřejmě vlákna polymerní.

Nejrozšířenější jsou ale v současné době vlákna skleněná, uhlíková a kevlarová a to zejména pro své výborné mechanické vlastnosti, ale i tepelnou odolnost, viz. *tab. č. 3* [4, 6].

Vlastnost	Jednotka	C – vlákno (PAN)	E - sklo	KEVLAR 49
Průměr vláken	μm	8	11	12
Hustota	10 ³ kg/m ³	1,75	2,56	1,45
Yangův modul	GPa	250	76	1,25
Modul kolmý k ose vláken	GPa	20	76	
Tahová pevnost	GPa	2,7	1,4 – 2,5	2,8 – 3,6
Protažení při přetrhu	%	1	1,8 – 3,2	2,2 – 2,8
Tepelná vodivost	W/m°C	24	1,04	0,04
Měrný Yangův modul	MNm/kg	143	30	86
Měrná tahová pevnost	MNm/kg	1,5	1,4 (čerstvě dloužené)	2,2

Tab. č. 3: Základní vlastnosti vláken. Převzato z [4].

2.1.3.1 Uhlíková vlákna

C-vlákna mají vynikající stálost vůči teplotě, zejména v nepřítomnosti vzduchu a zachovávají si vysoký modul a pevnost i při teplotě větší než 2 000°C, je vysoce anizotropní Yangův modul v rovině je 910 MPa a ve směru kolmém k základní rovině 30MPa. U vláken se projevuje silná závislost pevnosti na délce vláken nesoucí zatížení.

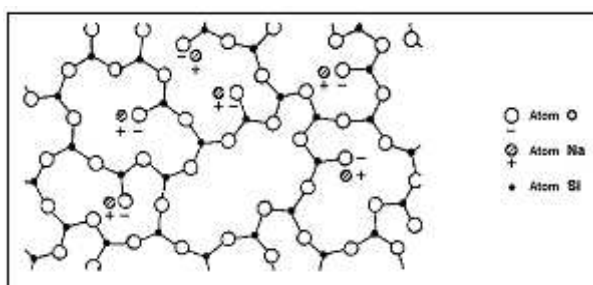
Příprava uhlíkových vláken na bázi PAN [4]:

zvláknování PAN ⇒ stabilizace PAN (200 – 300 °C hodiny vzduch) ⇒

karbonizace (1000 – 1400 °C minuty dusík) \Rightarrow **grafitizace** (2000 – 3000 °C desítky sekund velmi čistý argon) \Rightarrow **povrchové úpravy** (elektrolýza, sizing desítky sekund)

2.1.3.2 Skleněná vlákna

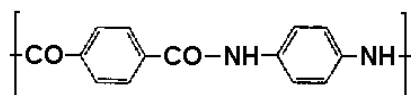
Skleněných vláken známe mnoho různých typů, lišící se složením, všechna skla mají ovšem společný základ SiO_2 (oxid křemičitý), viz. obr. č. 2. Vlákná se vyznačují dobrou tuhostí, pevností, vyšší tepelnou odolností. Skleněná vlákna se vyrábí tažením z taveniny. Důležitým faktorem při zvláknění je viskozita a její změna se změnou teploty.



Obr. č. 2: Schéma struktury skleněných vláken. Převzato z [4].

2.1.3.3 Kevlarová vlákna

Toto vlákno je pravděpodobně nejvhodnější pro aplikaci v polymerních kompozitech, viz. obr. č. 3. Kevlar má nízkou odolnost vůči axiálnímu tlakovému namáhání, je silně anizotropní a má dobrou odolnost vůči vysokým teplotám, jeho nevýhodou je fotodegradace na slunci. Vyrábí se zvlákněním z roztoku za sucha s následným dloužením.



Obr. č. 3: Struktura kevlaru.

2.1.4 **Materiál matrice**

Matrice (pojivo) spojuje vlákna dohromady a slouží k přenosu namáhání do vláken [2]. Druh matrice ovlivňuje způsob přípravy a výroby kompozitního materiálu,

druh vláken a jejich povrchovou úpravou. Určuje tedy vlastnosti a využitelnost i oblast aplikací vláknenných kompozitů.

Nejčastěji matrice rozdělujeme na: kovové, keramické a skleněné, silikátové a polymerní. Polymerní matrice se dále dělí na termoplastové a reaktoplastové.

Termoplastové polymery značně redukuje cenu kompozitu, což je hlavně způsobeno snadnější výrobou i složitějších tvarů. Z tohoto důvodu je věnována v poslední době zvýšená pozornost polyamidu, polyetylenu, polypropylenu a polysulfonu.

Kompozity s reaktoplastovou matricí jsou nejrozšířenější konstrukční kompozity. Na výrobu matrice se používají polyesterové, epoxidové, fenolitické, pryskyřice. Jako perspektivní se zdají být nové speciální polyesterové pryskyřice s menším množstvím adipové kyseliny, které poskytují kompozity se stejnými vlastnostmi jako epoxidové při normální teplotě a lepší vlastnosti při teplotách na 100°C.

Název epoxidové pryskyřice je odvozen od epoxidové (etylenoxidové) skupiny, kterou jsou zakončeny molekuly nevytvrzených pryskyřic [7]. Je to velmi reaktivní skupina, na kterou se mohou snadno adovat sloučeniny, které obsahují tzv. pohyblivý vodík. Výsledkem reakce je trojrozměrná struktura. Pryskyřice vyrobená ze základních surovin je termoplastická látka tvořená lineárními molekulami s molekulovou hmotností od několika set do několika tisíc. V tomto stavu nemá pryskyřice praktické uplatnění. Teprve přidavkem tvrdidel se vytvoří trojrozměrná struktura. Nejběžnějšími tvrdidly jsou aminy.

Při vytvrzování pryskyřice nevznikají žádné těkavé látky, takže nebezpečí vzniku bublin je minimální. Rovněž smrštění hmoty je v porovnání s jinými polymery velmi malé. Získaná látka má velmi dobré technické vlastnosti, které se liší v širokých mezích podle druhu tvrdidla, druhu a množství plniva a způsobu vytvrzování.

2.1.5 Výroba kompozitních materiálů

Výroba kompozitních materiálů je dosti obtížná. Hlavní problém je v tom, jakým způsobem zajistit, aby v jediné struktuře byly na jedné straně zachovány vlastnosti složek, a na druhé straně působily společně při namáhání jakýmkoli zatížením [2]. Ovšem proti tomu stojí skutečnost, že čím nepodobnější jsou složky, tím lépe spolupracují v kompozitní struktuře.

Při současném rozmachu produkce kompozitních materiálů s vláknennou výztuží existuje velmi široká škála výrobních postupů. Nelze tedy popsat všechny známe či publikované postupy. Košťáková [8] zachytila ve své práci ty nejznámější či nejpoužívanější základní principy jednotlivých typů technologií výroby.

Jistě je možné dělit způsoby produkce výrobků například dle formy používané vláknenné výztuže (a to co do geometrického uspořádání textilních výztuží tak i do předzpracování výztuže), ovšem toto dělení je v některých případech sporné, neboť některé technologie pracují s více typy výztuží. Pro tuto práci bylo tedy zvoleno dělení technologií výroby podle jiného kritéria, jenž je pro každou technologii neměnné a zřejmé a to stav formy s matricí a výztuží při vlastním vytvrzování produktů, *tab. č. 4*.

Otevřená forma	Uzavřená forma
Ruční kladení	Technologie využívající autokláv
Nástřik	LCM - <i>Liquid Composite Molding</i>
Navíjení	Vstřikování
Pultruze	RFI - <i>Resin Film Infusion</i>
Kontinuální laminace	Lisování
	Odstředivé odlévání
	Ražení

Tab. č. 4: Rozdělení technologií výroby vláknenných kompozitních materiálů.

2.1.5.1 Nejčastěji používané výrobní technologie

Mezi nejčastější technologie používané pro přípravu kompozitních materiálů patří ruční kladení, nástřik, navíjení, atd. [8].

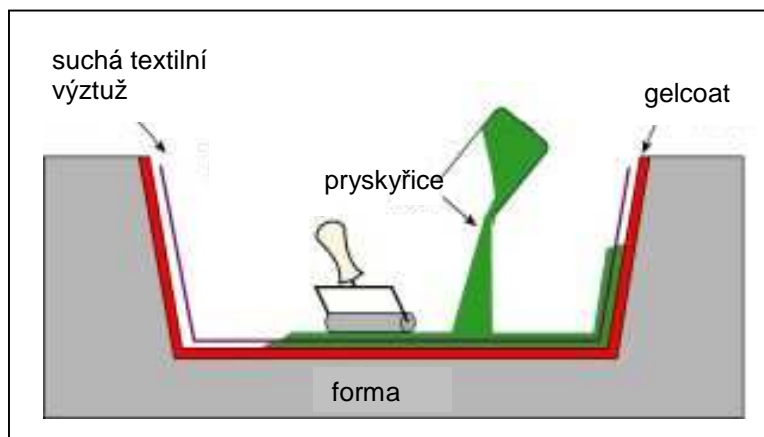
Ruční kladení

Princip: Suchá textilní výztuž ve formě plošné textilie (tkanina, pletenina, netkaná textilie), stříže či rovingů je ručně kladena do formy, která již může být opatřena prostředky zlepšujícími povrch konečného výrobku či umožňujícími bezproblémové odstranění výrobku po vytvrzení z formy. Vláknenná vrstva se impregnuje opět ručně použitím válečků či kartáčů (štetců), jimiž se pryskyřice doslova vtlačuje do výztuže, viz. *obr. č. 4*. Vytvrzování se provádí při standardních atmosférických podmínkách (tzn. vytvrzování se rovná sušení při pokojové teplotě) nebo lze proces vytvrzování urychlit zvýšenou teplotou tzn. vložením celé formy i

s impregnovanou výztuží do pece.

Vhodné materiály: *Pryskyřice:* Jakákoli reaktoplastová např. epoxidová, polyesterová, vinylesterová, fenolická. *Vlákna:* Jakákoli vhodná k ruční laminaci (např. aramidové tkaniny jsou těžce impregnovatelné ručně).

Použití: Různé modely a formy, standardní lopatky větrných elektráren, lodě atd..



Obr. č. 4: Ruční kladení - schéma

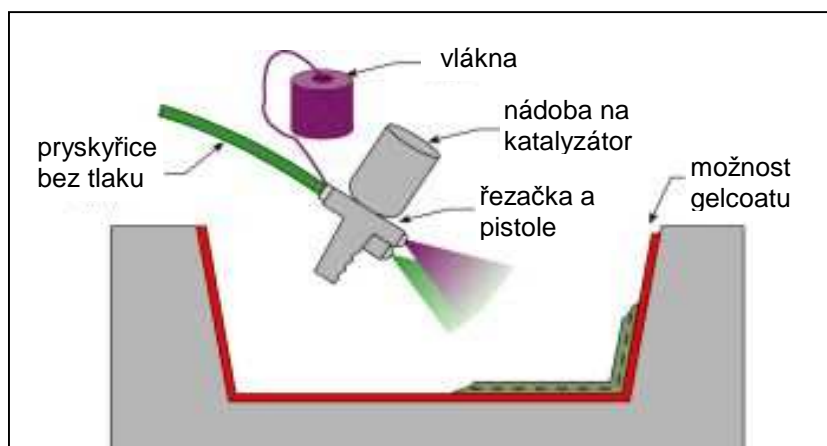
Nástřik

Princip: Sekaná, krátká vlákna jsou smíchána s pryskyřicí a nastříkávána pomocí speciálních pistolí na formu. Pomocné látky jsou stříkány z oddělené trysky, takže k promísení dochází až vně stříkací pistole, což zvyšuje životnost celého zařízení, viz. obr. č. 5. Vytvrzení probíhá při standardních podmínkách, ale samozřejmě může být urychleno zvýšenou teplotou.

Tak zvaný nástřik je založen na principu protlačování vláken a pryskyřice malým otvorem za vysokého tlaku je podporován odpařováním rozpouštědel, speciálně jsou-li materiály předehtáté.

Vhodné materiály: *Pryskyřice:* Především polyesterové. *Vlákna:* Sekané skleněné rovingy, whiskery.

Použití: jednoduché kryty a pouzdra, lehce zatěžované konstrukční panely pro těla karavanů, krytů proudnic pro závodní automobily, koupelňové vany, sprchy atd..



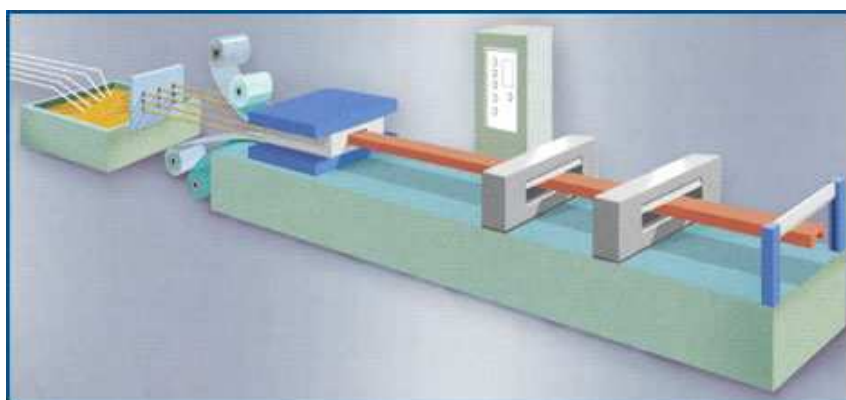
Obr. č. 5: Metoda nástřiku – schéma

Pultruze

Princip: Pultruze je kontinuální proces výroby kompozitních materiálů s vláknennou výztuží konstantního tvaru průřezu. Vláknenný vyztužující materiál je tažen z cívečnice či ze zbožíových váľů nebo z obojího. Dále je veden skrz impregnační vanu s pryskyřicí do tvarovací štěrbině vyhříváné formy. Ve tvarovací štěrbině, která je vyráběna na objednávku a může být libovolně dlouhá, se dokončuje proces impregnace výztuže, řídí se obsah pryskyřice v kompozitu (vliv má zejména napětí vláken – předpětí výztuže v průběhu celého formování) a dochází k vytvrzování dílu, viz. obr. č. 6. Po opuštění tvarovací štěrbině je vytvrzený konečný produkt automaticky řezán pomocí pilky na požadovanou délku a jsou prováděny dokončovací práce.

Vhodné materiály: *Pryskyřice:* Jakákoli - většinou termoplast, například polyvinylchloridová, polyetylenová. *Vlákna:* Jakákoli.

Použití: nosníky a trámy používané například na střešní konstrukce, mosty, žebříky, nosné konstrukce atd..



Obr. č. 6: Náskres výroby tyče U-profilu metodou pultruze

Kontinuální laminace

Princip: Jedná se o automatizovaný postup, při kterém jsou sekané rovingy a pryskyřice navedeny mezi pružné krycí folie a následně vedeny do vyhřívané zóny, kde dojde k jejich vytvrzování.

Nad a pod vlastní linkou se odvíjí nosný a krycí film se zajištěným předehtím. Nejprve je na nosný film nanášena katalyzovaná pryskyřice, ta je nastavitelným zarovnávacím nožem rozprostírána a dávkována na pohybující se film. Skleněný roving navinutý na cívce je před vlastním vstupem do procesu rozsekán na požadovanou délku, vzniklá krátká vlákna jsou náhodně rozprostírána na vrstvu pryskyřice. Následují odždímávací válce, které promísí pryskyřici a vlákna a dojde k impregnaci vlákenného materiálu. Na impregnovaný materiál je dále umístován krycí film. Horký vzduch v peci řídí vytvrzení pryskyřice. Nakonec řezací zařízení odděluje díly požadovaných rozměrů a následují konečné úpravy.

Vhodný materiál: Pryskyřice: Termoplastické i termosetové (zejména polyesterové). *Vlákna:* Zejména skleněná.

Použití: Sportovní náčiní (lyže, rybářské vybavení), stavební a konstrukční panely atd..

2.2 Nanovláknna

Přesná definice nanovláken neexistuje. Obecně jsou nanovláknna popisována jako vlákna jejichž průměr se pohybuje v submikronové oblasti, tedy v rozsahu 1-1000 nm.

Velmi jemná vlákna s průměrem řádově v nanometrech se vyznačují několika výjimečnými vlastnostmi jako je velký měrný povrch vláken, což je poměr povrchu vláken k jejich objemu, malý průměr, velká pórovitost vlákenné vrstvy a malý rozměr pórů, vysoce orientovanou krystalickou strukturu, atd. Tyto význačné vlastnosti činí polymerní nanovláknna optimálními kandidáty na mnoho důležitých aplikací.

2.2.1 Metody přípravy nanovláken

Nanovláknna lze vyrobit několika postupy [9].

Dloužení (drawing), je proces podobný jako zvláknňování za sucha ve vláknařském průmyslu, který může produkovat velmi dlouhá jednotlivá nanovláknna.

Podložková syntéza je metoda využívající membránu s nanorozměrnými póry pro tvorbu nanovláken nebo nanotrubiček a to z různých materiálů, např. elektricky vodivých polymerů, kovů, polovodičů a uhlíku. Ale tato metoda však není schopná produkovat jednotlivá nanovlákná.

Fázová separace se sestává z rozpouštění, želatinace, extrakce použitím různých rozpouštědel, mrazení a sušení z čehož následně vznikne nanorozměrná pórovitá pěna. Proces je časově náročný pro převod pevného polymeru do nano-porézní pěny.

Samo-organizování je proces, ve kterém se jednotlivé, preexistující složky organizují do požadovaných vzorů a funkcí. Stejně jako proces fázové separace jde o časově náročné zpracování kontinuálních polymerních nanovláken.

Elektrostatické zvláknění (elektrospinning) je postup, který se jako jediný zdá být schopen masové výroby jednotlivých kontinuálních nanovláken různých polymerů a tedy komerčně využitelným.

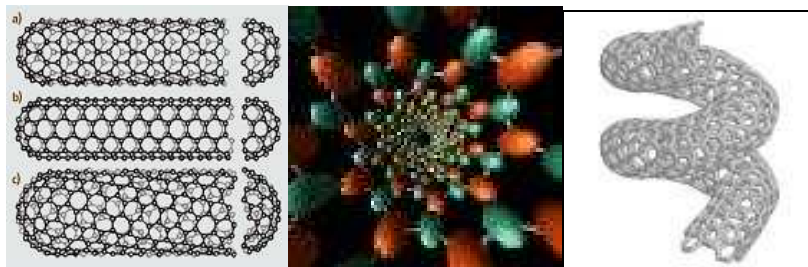
2.2.2 Uhlíkové nanotuby a uhlíková vlákna

Uhlíkové nanotuby jsou duté (trubicovité) formy uhlíku, které si můžeme představit jako grafitické fólie srolované do cylindrického (válcovitého) tvaru, viz. *obr. č. 7* [10]. V makroskopickém měřítku si je můžeme představit jako velmi jemný černý prášek. Tyto nanotuby mají průměry v rozmezí několika nanometrů a jejich délka se pohybuje okolo několika mikrometrů. Každá nanotuba je samostatná molekula tvořená hexagonální mřížkou kovalentně spojených atomů uhlíku. Konce těchto nanotub mohou být zakončeny například dvěma polokoulemi fullerenu (tzv. uhlíkové balóny), do špiček, nebo nemusí být zakončeny vůbec (tzv. otevřené nanotuby). Většinou se uhlíkové nanotuby dělí dle struktury na jednostěnné a víceštěnné.

Z geometrického hlediska neexistuje omezení rozměrů nanotub. Byly vytvořeny nanotuby s rozměrem menším než 0,4 nm i přes tvrzení, že čím větší je křivost, tím vyšší je napětí ve struktuře nanotuby a tím větší musí být energetický výdej na její výrobu. Vhodný výrobní energetický kompromis byl dosažen vytvořením nejvíce se

vyskytujícího průměru $\sim 1,4$ nm.

Nanotuby jsou syntetizovány již delší dobu a to jako produkt vysokoteplotního katalytického procesu přeměny plynných uhlovodíků.



Obr. č. 7: Schéma tří různých struktur jednostíenných uhlíkových nanotub.

Převzato z [10].

2.2.2.1 Využití uhlíkových nanotub

Uhlíkové nanotuby mohou být nečinné a mohou mít vysoký poměr stran, velkou pevnost v tahu, nízkou hustotu, velkou tepelnou vodivost, velký povrch a univerzální elektrické chování, které zahrnuje vysokou vodivost elektronů [11]. Kombinace těchto vlastností z nich vytváří ideální kandidáty pro množství aplikací jestliže se zajistí, aby cena nanotub byla přiměřeně nízká.

Možné aplikace:

- senzory síly
- bio-senzory: vnitřní dutina může napomoci nanotubám být dávkovači léků
- kompozitní materiály – s kovovou maticí, s keramickou maticí, polymerní maticí (epoxy, polymethyl metakrylát, polyvinylalkohol, polyuretan, polykarbonát, polystyren polyakrylonitril). Tyto kompozity byly většinou ve formě filmů s cílem studovat skelný přechod polymerů, mechanické a elektrické vlastnosti a také fotoelektrickou vodivost.
- nanoelektronika
- nano nástroje, nanozařízení, nanosystémy – nanokleštičky schopné uchopit a manipulovat s nano-objekty
- superkapacitory-superkondenzátory

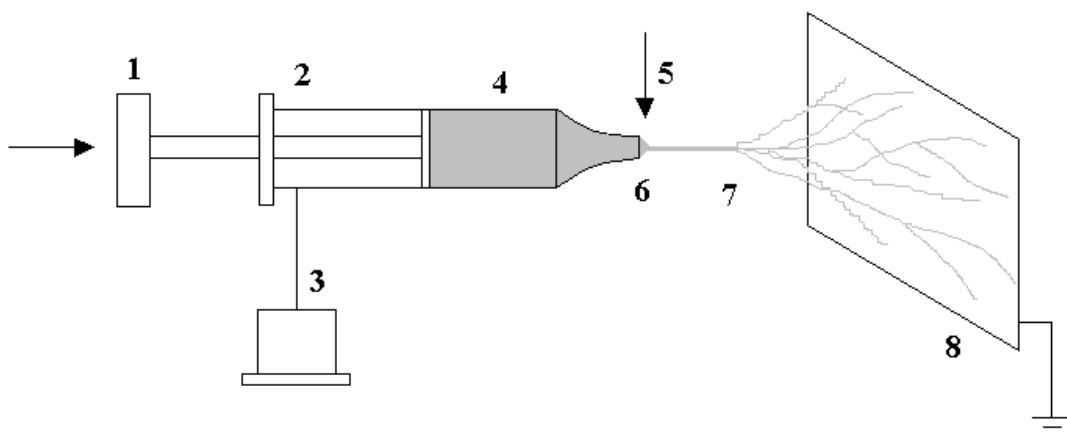
2.3 Elektrostatické zvláknění

Elektrostatické zvláknění je způsob přípravy ultra jemných vláken z polymerního roztoku nebo polymerní taveniny pomocí elektrostatických sil.

V rozmezích let 1934 až 1944 publikoval Forhams [12, 13, 14] sérii patentů popisujících experimentální zařízení pro výrobu polymerních nanovláken s použitím elektrostatických sil. Forhams použil polymerní roztok acetát celulózy a ten uvedl do elektrického pole. Mezi dvěma elektrodami opačné polarity pomocí zvláknovacích trysek, tak poprvé zvláknil polymerní roztok v jemné filamenty, které zachytil na uzemněném kolektoru, viz. *obr. č. 8*.

V procesu elektrostatického zvláknění je využito vysoké napětí k vytvoření elektricky nabitého proudu polymerního roztoku nebo taveniny [15]. Elektroda vysokého napětí je spojena přímo s polymerním roztokem nebo taveninou viz *obr.č. 8*.

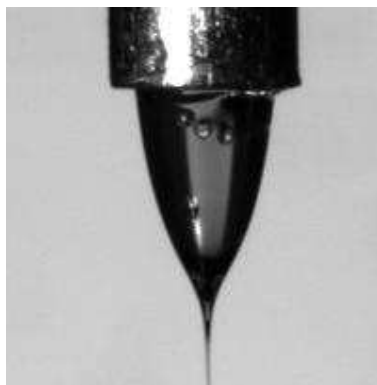
V důsledku elektrického pole mezi kapilárou a kolektorem je na povrchu kapaliny indukován elektrický náboj. Vzájemná odpudivost nábojů a stažení povrchových nábojů k opačné elektrodě způsobí sílu přímo opačnou povrchovému napětí. Jak intenzita elektrického pole vzrůstá, hemisférický povrch kapaliny v špičce kapilární trubičky se prodlužuje až tvoří kuželový tvar známý jako Taylorův kužel, viz. *obr. č. 9*.



Obr.č. 8: Schéma principu výroby nanovláknenné vrstvy metodou elektrostatického zvláknění: 1-dávkování materiálu, 2-injekční stříkačka, 3-zdroj vysokého napětí, 4-roztok polymeru, 5-Taylorův kužel, 6-pipeta, 7-proud polymeru, 8-uzemněný kolektor

Dalším zvýšením elektrického pole je dosaženo kritické hodnoty ,při které odpudivá elektrostatická síla překoná povrchové napětí a ze špičky Taylorova kuželu je

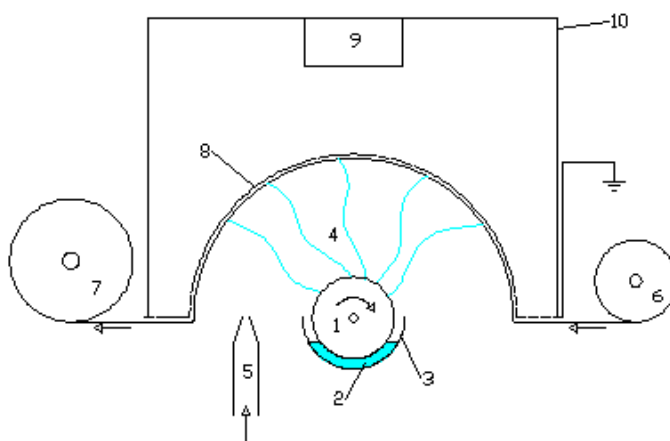
vypuzen nabitý proud kapaliny. Vytékající proud polymerního roztoku podstoupí proces nestability a dloužení, což způsobí, že se proud stane velmi dlouhým a tenkým. Mezitím se odpaří rozpouštědlo a zanechá po sobě polymerní vlákno [14]. V případě taveniny vytékající proud ztuhne na své dráze vzduchem od kapiláry ke kolektoru.



Obr. č. 9: Taylorův kužel. Převzato z [15].

2.3.1 Technologie výroby nanovláken bez použití zvláknovací trysky

Nanospider je první technologie, kterou lze využít pro průmyslovou výrobu nanovláken. Vyvinuta byla na Katedře netkaných textilií TUL a patentována v roce 2003 [16].



Obr. č. 10: Schéma zařízení Nanospider: 1-nanášecí váleček, 2-polymerní roztok, 3-vanička s roztokem, 4-paprsky nanovláken v elektrostatickém poli, 5-přívod vzduchu, 6-návin s podkladovou textilií, 7-odtah nanotextilie, 8-uzemněný kolektor, 9-odvod vzduchu, 10-kryt zařízení.

Zvláknován je polymerní roztok s vysokou vodivostí. Roztok je nalit do vaničky z nevodivého materiálu a nanášen hladkým válečkem z hliníkových slitin, který slouží také jako elektroda (nabit kladným nábojem), je veden do elektrostatického pole jehož protielektrodou je uzemněný kolektor. Nanášecí váleček je napájen vysokým stejnosměrným napětím a při zvláknování se na něm tvoří velké množství drobných Taylorových kuželů. Po povrchu odsávaného kolektoru, mezi kolektorem a nanášecím válečkem, je veden podkladový materiál pohybující se v protisměru otáčení nanášecího válečku. Nanovláknna jsou díky působení elektrostatického pole, odsávání kolektoru a přívodu vzduchu transportována a ukládána na podkladovou textilií, která je i s nanovláknny odváděna do horkovzdušné komory, kde probíhá síťování vláken, viz. obr. č. 10.

2.3.2 Elektrostaticky zvláknitelné polymery

Doposud bylo metodou elektrostatického zvláknování zpracováno asi 50 druhů polymerů [17]. Častěji jsou ale zvláknovány polymery ve formě roztoku (tab. č. 6), protože vyšší viskozita polymerních tavenin nedovoluje utváření tak jemných vláken (tab. č. 5). Ale i použití polymerních roztoků sebou přináší řadu nevýhod. Polymery musí být rozpuštěny v rozpouštědlech, která často bývají toxická a zdraví škodlivá, což při průmyslovém využití znamená ochranu pracovníků před jejich účinky. Možným řešením je použití vodných roztoků, které ale vyžaduje následné začlenění procesu síťování pro zamezení rozpustnosti vláken ve vlhkém prostředí respektive vodném prostředí.

Cestou elektrostatického zvláknování je možné vytvořit vlákna ze směsí polymerů a tedy vlákna kompozitní.

Polymer	Teplota zpracování [°C]
polyethylen	200-220
polypropylén	220-240
nylon 12	220
polyetylentereftalát	270

Tab. č. 5: Tabulka nejčastěji elektrostaticky zvlákněných polymerů z taveniny.

Polymer	Rozpouštědlo	Perspektivní aplikace
nylon 6,6	kyselina mravenčí	ochranné obleky
polyuretan	dimethyl formamid	ochranné obleky, filtry
polybenzimidazol	dimethyl formamid	ochranné obleky, nanovláknenná výztuha kompozitních materiálů
polyakrilonitril	dimethyl formamid	uhlíková nanovláknna
polyvinylalkohol	destilovaná voda	
polymethylmetakrylát	dimethyl formamid:toluen	
polyethylenoxid	destilovaná voda, destilovaná voda a ethanol nebo NaCl	
polyeylentereftalát	dichlórmeten	
polystyren	tetrahydrofuran, dimethylformamid,toluen, methylethylketon	enzymatická biotransformace
polyamid	dimethylacetamid	skleněná vlákna filtračních medií
polyvinylchlorid	tetrahydrofuran : dimethylformamid	
nylon 4,6	kyselina mravenčí	transparentní kompozity

Tab. č. 6: Tabulka nejčastěji elektrostaticky zvlákněných polymerů z roztoku.

2.3.3 Parametry elektrostatického zvláknování

Schopnost polymeru formovat se do vláken je označována jako zvláknitelnost a ve skutečnosti je to soubor vlastností tuto schopnost ovlivňujících. Parametry jsou rozdělovány nejčastěji na procesní a systémové.

Mezi procesní charakteristiky mající vliv na tvorbu vláken metodou elektrostatického zvláknování patří elektrická vodivost a dielektrické vlastnosti polymerního roztoku nebo taveniny, intenzita elektrického pole a velikost elektrického proudu, dále pak na teplotě, vlhkosti a rychlosti vzduchu v komoře a pohybu cílové plochy (kolektoru), pokud se pohybuje.

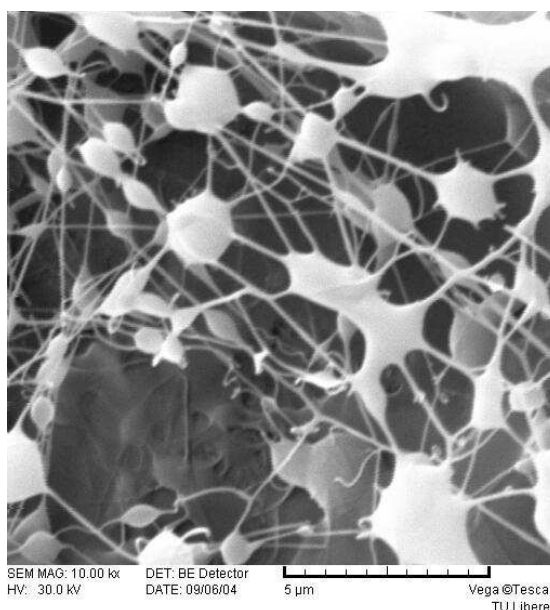
Systémové parametry jsou především vlastnosti zvlákněvaného materiálu a jsou to molekulová hmotnost polymeru, distribuce molekulové hmotnosti polymeru a jeho architektura (rozvětvený, lineární atd.), Koncentrace polymerního roztoku

(zvláknování polymerních roztoků) viskozita, hustota, povrchové napětí a viskoelasticita roztoku, dále také teplota zvláknování (ta je důležitá zejména při zvláknování polymerních tavenin), rychlost odpařování rozpouštědla u roztoků a rychlost tuhnutí polymerní taveniny a přídavek aditiv.

2.3.4 Vlastnosti nanovláken

Hodnoty uvedených parametrů nejsou stejné pro různé druhy polymerů a pro každý nový materiál je nutné hledat ideální podmínky procesu.

Hodnocenými vlastnostmi materiálu jsou zejména průměr vláken a jeho distribuce velikosti, hustota korálových defektů vláken, viz *obr. č. 11*, morfologie vlákenné vrstvy vzniklé z těchto vláken, počet a velikost strukturních defektů vrstvy, velikost mezivláknenných pórů a jejich velikostní distribuce, množství mezivláknenných pórů a s póry jsou spojené také prodyšnost a filtrační a separační vlastnosti.



Obr. č. 11: Obrázek korálových defektů nanovláken z rastrovacího (skenovacího) elektronového mikroskopu Vega Tescan – pořízené při vakuu na KTM, FT, TUL.

2.3.5 Využití elektrostaticky zvlákněných nanovláken

Elektrostaticky zvlákněná nanovláknna mají řadu významných vlastností, které je činí výbornými kandidáty pro širokou škálu aplikací jak je popsáno v řadě publikací

[17], jako jsou např.: výztuhy pro kompozitní materiály, filtry, kosmetika, separační membrány, ochranné oděvy, membrány, solární plachty a zrcadla pro použití ve vesmíru, aplikace pesticidů na rostliny, nanovodiče a nanoelektrická zařízení, nosiče chemických katalyzátorů, vodíkové nádrže pro palivové články a biomedicína (umělé orgány, tkáňové inženýrství, krevní cévy, obvazy). Je možné tvrdit, že nanovláknina patří mezi materiály budoucnosti.

2.4 Ultrazvuk

Laboratorní výzkumy [18] poukázaly na neobvyklé vlastnosti a účinky ultrazvukové energie v prostředí, v kterém se šíří ultrazvukové vlny. Tato kmitavá mechanicko-akustická energie ve frekvenčním pásmu nad slyšitelností lidského ucha, se stala středem pozornosti v nejrůznějších oborech vědy, techniky a technologie.

Ultrazvuk spadá do oblasti akustiky a náleží mu celý frekvenční rozsah kmitů, v technice se tato hranice stanovila přibližně na 20 kHz. Účinky ultrazvukové energie při její šíření v sledovaném prostředí závisí na intenzitě (amplitudě výchylky a frekvenci kmitů) a na vlastnosti prostředí.

Ultrazvuková energie působící na dané prostředí prostřednictvím ultrazvukových kmitů, které se vněm šíří může vyvolat značné fyzikální, chemické či jiné změny sledovaného prostředí. Všeobecně jsou tyto efekty, způsobené ultrazvukovými vlnami bohatými na energii, velmi zajímavé a často překvapivé. Vyvolávají tlaky ultrazvukového záření, intenzivně střídavé tlaky, které společně způsobují rozličné namáhání, napětí, zrychlení a jiné efekty. Jejich sekundární účinky se projevují v ozařovaném prostředí ve formě kavitace, tepelnými účinky, deformacemi, mechanickými a elektrochemickými účinky atd.

Ultrazvuková energie se využívá ve výrobních procesech, ale skrývá i další možnosti její využití a to pro její osobitost a účinky. Většina efektů ultrazvukové energie v plynném, kapalném a nebo tuhém prostředí závisí na složených jevech vyvolaných kmity, kterými jsou:

- kavitace a mikroproudění v kapalinách
- povrchová nestabilita vznikající na rozhraní kapalina- kapalina nebo kapalina- plyn
- zahřívání tuhých látek

2.4.1 Technologické aplikace ultrazvuku

Využití ultrazvukové energie zaznamenalo velký rozvoj do všech stran [18]. Rozhodujícím činitelem jsou ultrazvukové zdroje. Ultrazvukový zdroj se skládá z ultrazvukového elektrického generátoru a ultrazvukového měniče. V ultrazvukové technologii se většinou používají méně mechanické než elektro-akustické ultrazvukové zdroje.

- ultrazvukové měniče
- proces tváření kovů
- tepelné zpracování kovů
- ultrazvukové čištění
- obrábění těžko obráběných materiálů
- sváření
- pájení, cínování a elektrochemické nanášení povlaků

2.4.2 Vznik ultrazvukové kavitace

Kavitace se vyskytuje [19], kde nastává místní pokles tlaku v kapalině, důsledkem toho je její lokální roztrhnutí v mikronových rozměrech. Při ultrazvukové kavitaci příčinou místních roztrhnutí kapaliny jsou harmonické proměnné tlaky vznikající v objemu kapaliny ozařované ultrazvukovými kmity. Kapalina je v záporné půlperiodě akustického tlaku namáhána tahem. Při dostatečně velké amplitudě akustického tlaku se může porušit v záporné podtlakové půlperiodě na některém místě celistvost kapaliny. Tímto jevem vzniká dutinka- kaverna s podtlakem, do které se kapalina vypaří. V následující tlakové půlperiodě takto vznikající dutinky se většinou rychle uzavřou, což vyvolává značné tlakové mikroskopické imploze, při kterých se teoreticky odhaduje, že jejich nejvyšší hodnoty mohou přesáhnout 100 MPa.

Při malých intenzitách ultrazvukového pole (asi $0,3 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$) pozorujeme tvorbu malých bublinek s průměrem přibližně 0,1 mm, které se obvykle soustřeďují v uzlech stojatého vlnění v uzavřeném prostoru a zůstávají tam delší čas. Jde o plyny koagulované ve formě bublinek. Při zvyšování intenzity ultrazvukového pole v kapalině se část rozpustných plynů dále uvolňuje a spojuje do menších a větších bublinek, které se pohybují směrem k hladině působením tlaku ultrazvukového záření. Tím se kapalina odplyňuje. Vytvořené bubliny plynů v kapalině jsou vystavené periodickým tlakovým

změnám a v rytmu frekvence akustického tlaku oscilují a mění svůj objem. Tento stav a celý mechanismus jejich vzniku se nazývá plynou nebo nepravou kavitací. Na rozdíl od nepravé kavitace vzniká v odplyněné kapalině pravá nebo parní kavitace. Se zřetelem na určitý obsah rozpustných plynů, které většina kapalin obsahuje, kavitace se skládá z procesů spojených s plynou, nepravou kavitací a z procesu parní, pravé kavitace. V reálné kapalině se vždy nacházejí pevné, drobné, nedostatečně smáčené částice pevných těles a drobné plynové dutinky, které působí jako kavitační zárodky.

2.4.2.1 Závislost aktivity ultrazvukové kavitace

Aktivita ultrazvukové kavitace závisí na následujících parametrech ultrazvukového pole a kapaliny [19].

- frekvence ultrazvukového pole
- intenzita ultrazvukového pole
- statickém tlaku na kapalinu
- fyzikálních vlastnostech kapaliny-teploty kapaliny, viskozity, hustoty, rozpustnosti plynů

2.4.2.2 Účinky ultrazvukové kavitace a jejich využití

Účinky intenzivního ultrazvukového pole v kapalinách, které se v technologiích využívají, podmiňují vznik kavitace [19]. Projevují se:

- Mechanicko-erozivním působením kavitace v kapalině na pevné látky
- Zvýšením fyzikálně-chemického působení na technologický proces
- Zlepšením rozpustnosti a disperze tuhých látek do kapaliny
- Zlepšením smáčení povrchu a difúze s dokonalejším pronikáním kapaliny do pórů, trhlin a malých otvorů.

2.4.3 **Využití ultrazvuku pro lepší impregnaci textilních výztuží**

Účinek ultrazvukového zpracování na vlastnosti epoxidové pryskyřice a meziplošných vlastností kompozitního materiálu s uhlíkovými vlákny byl popsán v článku [20].

K zvýšení meziplošných vlastností mezi uhlíkovými vlákny a epoxidovou matricí byla použita ultrazvuková technika k nanesení kapalné pryskyřice a popřípadě impregnování vláken. Byl zkoumán a diskutován efekt působení ultrazvuku na vlastnosti pryskyřicového systému a povrch vláken, stejně jako meziplošná pojící síla vlákno/matrice. Výsledky ukázaly, že působením ultrazvuku se významně snížila viskozita a povrchové napětí pryskyřicového systému a vzrostla navlhavost a objem kyslíku na povrchu vláken způsobené ultrazvukovou kavitací. Zkoušky probíhaly při stálé teplotě 20°.

2.5 Kompozitní materiály vyztužené elektrostaticky zvlákněnými nanovlákný - rešerše

Většina prací v dostupné literatuře o kompozitních materiálech vyztužených nanovlákný se týká využití uhlíkových nanovláken nebo nanotub. Tato nanovlákná nebo nanotuby nejsou získány elektrostatickým zvlákněním [21]. Doposud polymerní nanovláknó vyrobené elektrostatickým zvlákněním bylo použito jako kompozitní výztuž jen výjimečně. Pouze omezený počet výzkumníků zkoušel vyrobit nanokompozit vyztužený nanovlákný. Informace o výrobě a struktuře těchto nanokompozitů může být užitečné, ale bohužel v literatuře nedostupné.

Výroba nanovláken a jejich aplikace v kompozitech. Jednou z nejvíce důležitých aplikací vláken mikro-velikosti jako jsou uhlíková, skleněná a kevlarová vlákna je jejich použití jako výztuha v kompozitech. S využitím nanovláken mohou kompozitní materiály poskytnout lepší strukturní vlastnosti jako je vysoký modul a pevnost v poměru k váze. Nanovláknó také možná najde důležité uplatnění při vývoji nanokompozitů. Je to dáno tím, že nanovláknó může dosáhnout lepších mechanických vlastností než mikrovláknó ze stejného materiálu a odtud lze předpokládat dobré strukturní vlastnosti nanokompozitů. Mimo to kompozity vyztužené nanovlákný mohou mít navíc některé vlastnosti, které se nevyskytují u použití tradičních vláken např. průhlednost nebo průsvitnost kompozitu.

Kim a Reneker [22] zkoumali vyztužující účinek elektrostaticky zvlákněných nanovláken z polybenzimidazolu (PBI) v epoxidové matrici a v gumové matrici. PBI polymer byl elektrostaticky zvlákněn do netkané textilie, která byla upravena ve vodném roztoku kyseliny sírové a dalšími procesy pro výrobu kompozitů. Osm až třicet

dva vrstev archů bylo stříháno a ohýbáno pro úpravu stlačení do forem a později bylo impregnováno epoxidovou pryskyřicí a za zvýšené teploty vytvrzeno ve vakuové sušárně. Gumová matrice byla smíchána s nasekanými vlákny, která byla vyrobena odsekáváním z netkané textilie ve tvaru čtverečků o straně 0,5 cm, a stlačena do formy kompozitních vzorků. Obsah vláken v gumové matrici byl 3-15 % hmotnostních. Pro epoxidové a gumové kompozity byly provedené následující zkoušky: tažnost, třibodový test, ohýbání, dvojnásobný krut a trhací zkouška. Při testování byly dodrženy zkušební normy. Bylo zjištěno, že se stoupajícím obsahem vláken ohybový Yangův modul a zlomová tuhost epoxidových nanokompozitů byly zvýšené částečně, kdežto zlomová síla se zvýšila významně. Pro gumový nanokompozit Yangův modul byl desetkrát a trhací síla dvakrát větší než nevyplněný gumový materiál.

Bergshoef a Vancso [23] vyrobili nanokompozity s využitím elektrostaticky zvlákněného polyamidu-4,6 a epoxidové pryskyřice. Po elektrostatickém zvláknění byla netkaná textilie vyprána v etanolu a vysušena při pokojové teplotě a atmosferickém tlaku. Následovalo impregnování epoxidovou pryskyřicí namáčením do zředěné pryskyřice a vytvrzení při pokojové teplotě. Testy tažnosti byly provedeny jak pro kompozitní materiál tak i pro samotné matrice. Ukázalo se, že tuhost i pevnost kompozitního materiálu byla významně vyšší než samotné matrice, ačkoliv podíl vláken byl nízký. Bergshoef a Vancso zjistily podíl vláken použitím elementární a tepelné analýzy. V první analýze získali obsah dusíku samotných vláken a samotné matrice. Předpokládaná váha byla součtem, vlákna vyztužený kompozit obsahoval 3,9 % hmotnostních vláken. Ve druhé analýze byla použita entalpie roztaveného nylonu, stanovení hodnoty pomocí DSC, a obsah vláken byl 4,6 % hmotnosti.

Kromě zlepšení tuhosti a pevnosti, výzkumníci také zkoušeli upravit další mechanické chování kompozitních materiálů s použitím elektrostaticky zvlákněných ultrajemných polymerních vláken. Např. poměr velmi velké plochy vláken k objemu se může hodit pro zlepšení interlaminační tvrdosti z vysokého výkonu kompozitních laminátů, které je důležitým předmětem aplikací. Nedávno byl vydán patent, kde Dzenis a Reneker [24] navrhli použití polymerních nanovláken mezi vrstvy laminového materiálu pro zlepšení delaminačního odporu. Uspořádali PBI nanovlákná v rozhraní mezi vrstvami laminátu bez podstatného zmenšení vlastností v rovině a vzrůstu hmotnosti a/nebo tloušťky. Publikovali, že začlenili elektrostaticky zvlákněná PBI nanovlákná o průměru 300-500 nm mezi jednosměrným kompozitem vyrobeného z uhlík/epoxid prepregů bylo výrazné zlepšení mechanických vlastností.

Polymerní kompozitní materiály vyztužené elektrostaticky zvlákněnými nanovláknami byly vyvinuté hlavně pro poskytnutí některých mimořádných fyzikálních (optických, elektrických) a chemických vlastností, zatím co si udrží své mechanické vlastnosti. V článku [23] ukázali epoxidový kompozit s elektrostaticky zvlákněným polyamidem 4, 6 s průměrem nanovláken 30-200 nm. Charakteristický svou průhledností způsobenou tím, že velikost vláken je menší než vlnová délka viditelného světla.

Uhlíková nanovláknina pro kompozitní aplikaci mohou být také vyráběny z prekurzorů polymerních nanovláken [21]. Takový to druh uhlíkových vláknenných kompozitů má možnou aplikaci jako filtry pro oddělování malých částeczek z plynu nebo kapaliny, materiály pro horké rozvody v letadlech polovodičových zařízení, nabíjecí baterie a superkondenzátory [17].

Kvůli omezenému množství článků vydaných v dostupné literatuře, mnoho důležitých otázek souvisejících k nanokompozitnímu vyztužení s elektrostaticky zvlákněnými nanovláknami není popsáno. Například, je dobře známo, že rozhraní mezi polymerním vláknem a odlišnou polymerní matricí je obecně chudé. Jak pozměnit toto pouto pro polymerní nanovlákninu polymerní matrici kompozitu není známo, ačkoliv počet publikací na toto téma pro tradiční vláknenný kompozit je mnoho. Dále se malé množství prací zabývalo vytvořením a simulováním mechanických vlastností nanovláknenných kompozitů. Ačkoliv mnoho mikromechanických modelů bylo vyvinuté pro předpovídání tuhosti a pevnosti vláknitých kompozitů s klasickými vlákny, jestli jsou vhodné pro nanovláknenné kompozity je nutné ověřit. U nanovláken v porovnání s tradičně používaných vláken je hlavní překážkou neznalost mechanického chování jednotlivých polymerních nanovláken vyrobených elektrostatickým zvlákněním. Překážkou je získání jednotlivých nebo ojednocených nanovláken, i když i to bylo řešeno, ale největším problémem je zacházení s těmito vlákny, viditelných pouze skenovacím elektronovým mikroskopem při testování jejich mechanických vlastností.

První důvod je nedostatečné množství jednosměrných nekonečných nanovláken, použitých jako jednosměrná výztuž [17]. Z teorie a praxe kompozitů je dobře známo, že skvělých strukturních vlastností lze dosáhnout pouze tehdy je-li vlákno uspořádáno do předem daných směrů, jako u jednosměrných laminátů, vícesměrných laminátů, kompozitů vyztužených tkaninou nebo pleteninou. Pro výrobu takových kompozitů jsou jednosměrné vláknenné svazky nezbytné. Netkaná textilie nebo náhodně uspořádaná

vrstva získaná technologií elektrostatického zvláknování, obecně nemůže přinést výsledek v podstatném zlepšení mechanických vlastností kompozitního materiálu.

Další důvod lze přičítat k malému rozvoji elektrostaticky zvlákněných polymerních nanovláken využitých jako vyztuž kompozitního materiálu [17]. Nanovlákná získaná pomocí technologie elektrostatické zvláknování jsou obecně považována za málo vhodná pro zlepšení strukturních vlastností výsledných kompozitů. Ačkoliv uhlíková nanovlákná lze vyrobit elektrostatickým zvláknováním z prekurzorů polyakrilonytrilových nanovláken, tato vlákna jak se zdá nebyla zatím obdržena ve velkém množství. Z toho vyplývá do budoucna nezbytná práce věnující se této problematice z hlediska výzkumu kompozitních materiálů vyztužených nanovláknami (výroba, vlastnosti, modelování a simulace), tak i možnost průmyslové aplikace.

Studiem opticky průhledných kompozitů vyztužených nanovláknami se zabývali Yano a Sugiyama [25]. Uvedli článek o prvním průhledném kompozitním materiálu vyztuženém s bakteriálním nanovláknem. Kompozit je opticky průhledný u podílu vláken vyššího než 70 % hmotnostních, s nízkým koeficientem tepelné roztažnosti (podobný jako u krystalu křemíku) a mechanická pevnost pětikrát větší než u plastů. Toto významné zlepšení tepelných a mechanických vlastností kompozitního materiálu jsou způsobeny pavučinou jako sítí semikrystalickými rozšířenými řetězci nanovláken, výsledkem působení bakterií *Acetobacter xylinum*. Nanovláknenná síť vyztužující polymerní kompozit podporuje jeho průhlednost, je světlý, pružný a snadno tvarovatelný. Výborný kandidát pro výrobu v různých aplikacích jako je podklad pro flexibilní displej, složky pro přesná optická zařízení a okna pro automobily nebo vlaky a další.

Kompozitních materiálů vyrobených elektrostatickým zvláknováním se využívá také v stomatologii. Hao Fong [26] se ve své práci zabýval přípravou vyztužené kompozitní matrice. Jako vyztužnou složku použil elektrostaticky zvlákněný polyamid 6, který impregnoval zubním metakrylátem z BIS-GMA/TEGDMA (2,2-bis-(4-(methacryloxypropoxy)-fenyl)-propan/dimethakrylát)). Elektrostaticky zvlákněná vrstva byla umístěna do vakuové sušičky na 100°C pro úplné odstranění rozpouštědla. Nanovlákná byla válečkovitého tvaru s průměrem menším než 1 μm. Takto připravená nanovrstva byla nastříhána na pásy 25 x 2 mm. Tyto pásy byly ponořeny do pryskyřice a za použití ultrazvukové energie odstraněny vzduchové bubliny. Po vytvrzení kompozitních pásek byl proveden tří bodový test pro zjištění mechanických

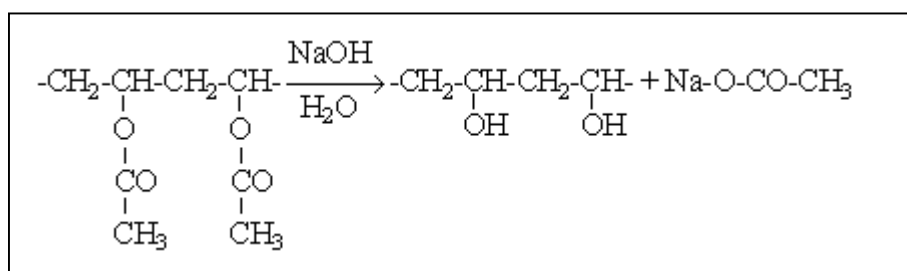
vlastností zubní kompozitní pryskyřice vyztužené nanovláknami. Výsledky testu ukázaly, že ohybová tuhost, modul pružnosti a síla potřebná k zlomení kompozitního materiálu se mohly všechny významně zvýšit i po impregnaci malého množství polyamidových nanovláken. Přírůstek 5 % hmotnostních nanovláken v pryskyřici zlepšil ohybovou tuhost o 36%, modul pružnosti o 26% a sílu potřebnou k zlomení o 42%. V budoucnu tento kompozitní materiál může nahradit běžně používanou amalgámovou výztuž.

V současné době se objevují také kompozitní materiály ve formě vláken příkladem toho jsou PVA/kobalt acetát nanovláknata vyrobené elektrostatickým zvlákněním [27], které jsou vhodnými kandidáty pro výrobu senzorů, heterogenních katalyzátorů a absorbérů sluneční energie.

2.6 Základní vlastnosti vlákenných materiálů

2.6.1 PVA (polyvinylalkohol)

Polyvinylalkohol se průmyslově připravuje hydrolýzou polyvinylacetátu v kyselém nebo alkalickém prostředí viz. *obr. č. 12*. Přímá syntéza není možná, protože vinylalkohol není stálý a přechází na stabilnější formu-acetaldehyd [6]. Nevýhodou je rozpustnost tohoto polymeru ve vodě za tepla. Pomocí techniky gelového zvláknění lze připravit vysoce orientovaná a pevná PVA vlákna vhodná pro technické aplikace. Vlákna se používají např. jako textilie pro rybářské účely, sítě, lana, punčochy a prádlo [5]. Vysoce pevná PVA vlákna se používají především do kompozitních materiálů a jako náhrada asbestu.



Obr. č. 12: Příprava PVA hydrolýzou PVAC ve vodě za přítomnosti NaOH.

Vlastnosti polyvinylalkoholu [5]:

- pevnost 3 cN/dtex, za mokra o 30 % nižší
- tažnost 15 až 26 %

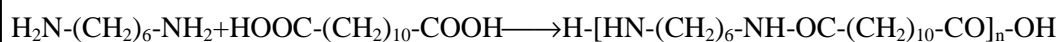
- vysoký modul pružnosti
- sorpce vody při 65 % RH je 4 – 5 %
- měrná hmotnost 1260 – 1300 kg.m⁻³
- vysoká odolnost v oděru
- dobrá odolnost vůči světelnému záření
- LOI 19,7 tedy snadno hořlavé vlákno

2.6.2 PAD 6,12 (polyamid 6,12)

Polyamidy tvoří skupinu polymerů, které mají v řetězci kromě uhlíkových atomů amidovou skupinu –NH-CO-. Polyamidy lze rozdělit o dvou skupin jak je uvedeno v literatuře [6]:

- polyamidy, které mají stavební jednotku a strukturní jednotku stejnou, neboť vznikají polymerací cyklických sloučenin –laktamů-, nebo polykondenzací ε-aminokarbonové kyseliny
- polyamidy, u nichž dvě stavební jednotky vytvářejí jednu strukturní jednotku, a které vznikají polykondenzací diaminů a dikarbonových kyselin, viz. *obr. č. 13 a příloha I obr. č. 1.*

Polyamidová vlákna jsou na druhém místě co do významu. Chemickou podstatou se blíží vlně (amidická vazba v hlavním řetězci) [5].



Obr. č. 13: Výroba PAD 6,12 polykondenzací diaminu a dikarbonové kyseliny.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Cíl experimentu

Cílem experimentu této práce je pokusit se vyrobit kompozitní materiál z nanovláknennou výztuží, i když na počátku nebylo zcela jasné, zda je možné kompozitní materiál vyrobit. Dalším krokem bylo testování některých vlastností a následné vzájemné porovnání pevnosti a tažnosti kompozitních materiálů, které se lišily druhem použité matrice (pryskyřice) a druhem použité nanovláknenné výztuže.

3.2 Postup experimentu

- výroba nanovláknenné vrstvy z roztoku polymeru
- měření smáčivosti nanovláknenné vrstvy
- provedení kapkového testu
- výroba kompozitního materiálu
- měření pevnosti v tahu a pružnosti
- vyhodnocení a porovnání vlastností jednotlivých kompozitních materiálů

3.3 Výroba nanovláknenné vrstvy

3.3.1 Použitý materiál

Nanovláknenné vrstvy použité jako výztuž do kompozitního materiálu byly vyrobeny z roztoku polymeru.

PVA (polyvinylalkohol)

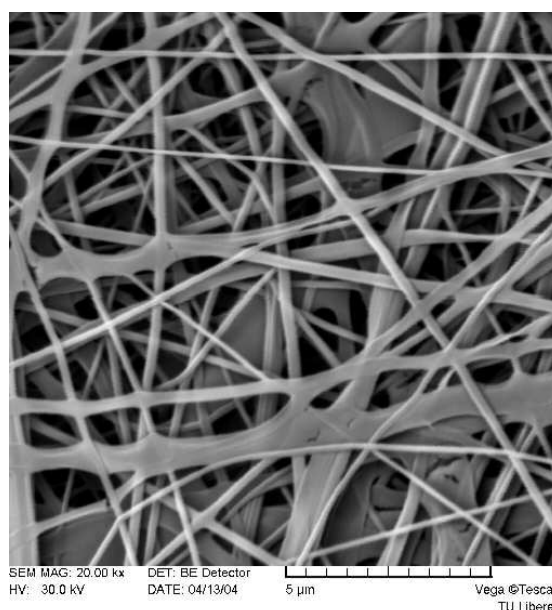
Složení roztoku 1l PVA pro zvláknování:

- 240 ml destilované vody
- 5 ml kyseliny fosforečné (85 % roztoku kyseliny fosforečné v destilované vodě)
- 9,6 ml glyoxalu (40 % roztok glyoxalu v destilované vodě).

Průměry polyvinylalkoholových vláken naměřené na OA Lucia jsou 236 nm

(střední hodnota), směrodatná odchylka je 79 nm. Plošná hmotnost nanovláknenné vrstvy je $9,5 \text{ g/m}^2$, směrodatná odchylka je $0,23 \text{ g/m}^2$.

Polyvinylalkoholová nanovrtva (*obr. č. 14*) byla použita z důvodu, že jde o materiál, který se již dlouhou dobu zpracovává do formy nanovláken na KNT. Dlouhodobé zkušenosti vedou k výrobě rovnoměrné vrstvy i o větších plošných hmotnostech. PVA je ve vodě rozpustný polymer, lze jej zvláknovat z vodného roztoku a není tedy nutné používat toxická rozpouštědla, která by při absenci odsávacího zařízení při výrobě nanovrstvy znečišťovala prostředí laboratoře.



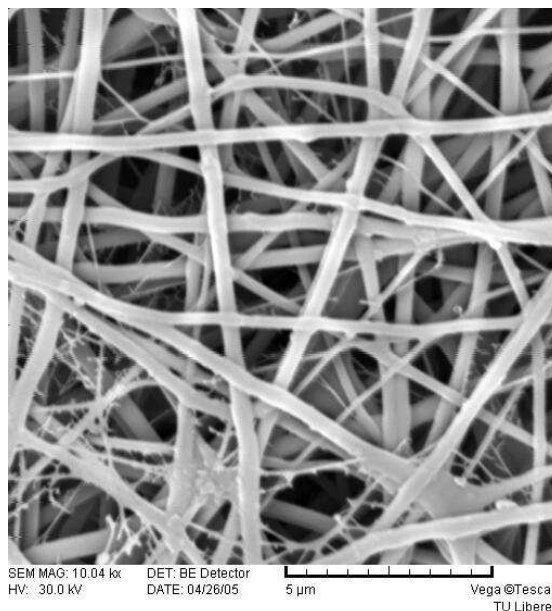
Obr. č. 14: Snímek PVA nanovláken z rastrovacího (skenovacího) elektronového mikroskopu Vega Tescan - pořízené při vakuu na KTM, FT, TUL.

PA 6.12 (polyamid 6.12)

Nanovláknenná vrstva z polyamidu 6.12 (*obr. č. 15*) byla získána od společnosti Elmarco, s.r.o., kde byla vyrobena z roztoku. Jako rozpouštědlo byla použita směs kyseliny octové a kyseliny mravenčí. Společnost Elmarco disponuje odsávacím zařízením, proto mohla být vyrobena nanovláknenná vrstva z roztoku polyamidu 6.12.

Tento materiál byl vybrán pro svou velkou hydrofóbnost. A pro tuto práci byl pouze doplňkovým materiálem, protože nebylo možné zasahovat do jeho výroby a diktovat si parametry nanovláknenné vrstvy. Proto pouze slouží pro porovnání vlastností výsledných kompozitních materiálů s polyvinylalkoholovou výztuží.

Průměry vláken polyamidu 6.12 naměřené pomocí OA Lucia G jsou 280 nm (střední hodnota), směrodatná odchylka je 10 nm. Měření je znázorněno v příloze I obr. č. 2. Plošná hmotnost nanovláknenné vrstvy je 2 g/m².



Obr. č. 15: Snímek PVA nanovláken z rastrovacího (skenovacího) elektronového mikroskopu Vega-Tescan - pořízené při vakuu na KTM, FT, TUL.

3.3.2 Elektrostatické zvláknování

Zkušební vzorky polyvinylalkoholové nanovrstvy byly vyrobeny v poloprovoze na Katedře netkaných textilií elektrostatickým zvláknováním na zařízení s parametry, viz tab. č. 7. Zkušební vzorky z polyamidu byly vyrobeny firmou Elmarco také metodou elektrostatického zvláknování

Průměr válečku	50 mm
Rychlost dopravníku horkovzdušné komory	0,1 m/min
Vzdálenost válečku	81mm
Teplota horkovzdušné komory	135 °C
Rychlost odsávání	50Hz

Tab. č. 7: Parametry stroje při výrobě nanovláknenné vrstvy.

3.4 Zkoušky a parametry nanovláknenných vrstev

3.4.1 Průměr vláken

Průměry PVA a PA 6.12 vláken v nanovrstvě byly získány pomocí obrazového analyzátoru LUCIA G. Měření bylo prováděno pouze u klasických vláken a efekty mezi vlákny, u kterých není zcela znám důvod vzniku byly zanedbány.

3.4.2 Smáčení

Studium dynamiky smáčení (vzlínání) nebo-li chování pevné fáze při styku s kapalinou a její následné pronikání do vláknenného vzorku směrem vzhůru bylo měřeno na přístroji (KRÜSS K121) v laboratoři KNT. Z nanovláknenné vrstvy bylo nastříháno 20 vzorků o velikosti 2x4 cm. Vzorek byl upnut do čelisti a zavěšen do držáku měřicího zařízení, do kádinky pod zavěšeným vzorkem byla nalita kapalina. Pro každý materiál bylo použito postupně pět kapalin (dvě posléze jako matrice použité epoxidové pryskyřice a dále tři modelové kapaliny pro studium chování PVA nanovrstvy při styku s těmito kapalinami – destilovaná voda, stolní olej a polyesterová pryskyřice). Měření probíhalo po dobu 180 s a sledovalo se množství vyvzlínané kapaliny do vzorku v závislosti na čase, viz. *příloha II tab. č. 1*. Pro každou kapalinu bylo provedeno pět měření, viz *příloha III graf č. 1 - 4*.

Povrchové napětí použitých kapalin bylo měřené pomocí mikrotenzometru Krüss K121 a viskozita kapalin byla měřena pomocí metody padající kuličky. Hodnoty byly vypočteny z pěti měření při teplotě okolo 20°C (v laboratořích KNT nelze zaručit stále stejnou teplotu) pro každou kapalinu – variační koeficienty se pohybovali u měření povrchového napětí od 12% - 23% a u měření viskozity 27-51%, viz. *tab. č. 8*.

Hodnoty pro destilovanou vodu byly převzaty z literatury [28], hodnoty pro viskozitu a hustotu oleje z [29].

Kapalina	hustota [g/cm ³]	viskozita [mPa.s]	povrchové napětí [mN/m]
destilovaná voda	0,997	0,936	72,75
polyesterová pryskyřice Lamit 109	1,080	680	36,02
epoxidová pryskyřice EPOXY 371 (1200)	1,090	182000	38,14
epoxidová pryskyřice CHS EPODUR 619-0600	1,160	920	35,52
stolní olej	0,910	84	27,07

Tab. č. 8: Vlastnosti kapalin použitých při zkouškách smáčení nanovlákněné vrstvy.

3.4.3 Orientační kapkový test

V této zkoušce byla zkoumána rychlost pronikání kapky do nanovrstvy. Tento test byl pouze orientační, protože se nedala zaručit stále stejná velikost kapky z důvodu, že kapaliny jako pryskyřice mají vysokou viskozitu a proto nelze použít k dávkování kapek mikropipetu. Při použití jehličky, jako aplikátoru kapky, je pak velikost kapky dána i viskozitou kapaliny. A jelikož použité kapaliny měly výrazně různou viskozitu i velikost kapek byla velmi rozdílná.

Vyhodnocení vyplývalo z průběhu pohlcování kapky, které bylo snímáno kamerou a nahráváno do počítače, kde bylo upraveno v programu VirtulDub, kde se z videa po daném časovém intervalu vybíraly jednotlivé snímky. Objem kapek se počítal z naměřených výšek a šířek kapek získaných s pomocí obrazového analyzátoru LUCIA G. Obrazová analýza umožňuje nahrazení subjektivního posuzování obrazů pomocí objektivních charakteristik [5]. Obecně však postup obrazové analýzy rozdělit do tří etap:

1. tvorba obrazu (náhrada fotografie)
2. počítačem podporovaná analýza obrazu
3. analýza vybraných rysů obrazu.

Etapa 2 a 3 se realizuje na počítačích s využitím vhodného software a je základní částí obrazové analýzy. Obrazy (etapa 1) jsou vytvořeny digitální kamerou spojenou s optickými členy. Tato kombinace umožňuje sledování vzorků v široké škále zvětšení

od mikroskopických makroskopických rozměrů.

Z nanovrstvy byly nastříhány vzorky 2x3 cm. Ty byly umístěny na podložku před kameru, tak aby snímáný vzorek byl kolmo k ose snímání. U aplikovaných kapek byla zjištěna hmotnost a dopočítán objem, viz. *tab. č. 11 – 14*. Objem kapek byl počítán podle vzorce (3.4) pro objem kulové úseče.

$$V = \frac{\pi \cdot v}{6} \cdot (3 \cdot \rho^2 + v^2) \quad [mm^3] \quad (3.4)$$

kde V je objem kulové úseče [mm³], ρ značí poloměr podstavy kulové úseče [mm] a v je výška kulové úseče [mm].

3.5 Výroba kompozitu s výztuží z nanovláknenné vrstvy

3.5.1 Materiál matrice

Jako matrice byly použity epoxidové pryskyřice, protože to jsou často používané matrice při výrobě klasických kompozitních materiálů a jsou běžně dostupné.

EPOXY 371 (1200) - SINDAT Plzeň, a.s..

Jde o středněmolekulární epoxidovou pryskyřici (rozpoznávací charakteristika kapalně pryskyřice - žlutohnědá silně viskózní) modifikovanou nereaktivním změkčovadlem. Používá se k přípravě lepících kompozic pro lepení kovů, skla, keramiky, porcelánu a jiných materiálů, dále k přípravě stěrkových hmot a tmelů.

Hustota: 1,13 g/cm³ při 23 °C

Mísící poměr: Epoxy 371:tvrdidlo P11 = 100 hm. dílů:7 hm. dílů

Vytvrzuje se při normální nebo zvýšené teplotě (30-80°C). Kompozice nanosená na podklad se vytvrzuje 14 dní při teplotě 23±5°C [30].

CHS-EPODUR 619-0600 – SPOLCHEMIE, a.s.

Je optimalizovaný laminační a zalévací prostředek, systém na bázi modifikované epoxidové pryskyřice a speciálního tvrdidla. Používá se při laminacích, impregnacích,

k přípravě kompozic. Dle informací od výrobce se jedná o pryskyřici s vyšší tepelnou odolností a výbornými mechanickými vlastnostmi.

Hustota: 1,04 g/cm³

Mísicí poměr: CHS-EPODUR 619-0600: tvrdidlo =100 hm. dílů:40 hm. dílů

Vytvrzuje se při 23°C po dobu 96 hod [31].

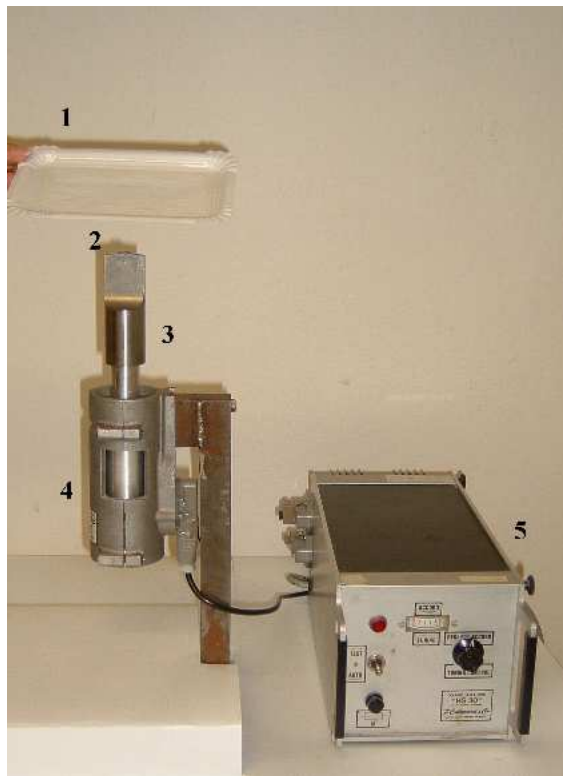
V obou případech lze proces vytvrzování urychlit zvýšením teploty v průběhu vytvrzování.

3.5.2 Postup výroby kompozitů s nanovláknennou vrstvou

Na začátku byl pokus o výrobu kompozitního materiálu prováděn ručním kladením pryskyřice na nanovláknennou vrstvu, viz. *obr. č. 4*. Bohužel, tímto principem výroby se nepodařilo docílit prosycení nanovláknenné vrstvy pryskyřicí, odstranění přebytečného množství pryskyřice a vzduchových bublinek uvnitř kompozitního materiálu. Obsah vyztužujících nanovláken byl extrémně nízký a dosahoval 2,3 hm.% [32]. Jak je vidět na *obr. č. 3 a 4 v příloze I* výsledný materiál vyrobený z PVA nanovrstvy a epoxidové pryskyřice EPOXY 1200 nemá požadovanou strukturu – nanovláknenná vrstva není zcela impregnována. Proto bylo nutné hledat jiný, v podmínkách laboratoří KNT uskutečnitelný a také účinnější způsob impregnace nanovláknenné vrstvy vysokoviskózními pryskyřicemi. Inspirací byla práce [20], kde bylo využito ultrazvuku ke zlepšení impregnace výztuže z uhlíkových vláken (klasických rozměrů – průměr v desítkách mikrometrů) epoxidovou pryskyřicí. KNT disponovalo ultrazvukovým generátorem i transduktorem, a proto mohla být tato idea uskutečněna.

Nanovláknenná vrstva byla upevněna (vlepena) do připravených papírových rámečků, protože manipulace se samotnou nanovláknennou vrstvou, byť vyšších plošných hmotností, je velmi obtížná. Pryskyřice byla smíchána s tvrdidlem podle poměru udávaným výrobcem. Následně byla skleněnou tyčinkou nanášena na hlavici ultrazvuku. Po zapnutí generátoru ultrazvuku byla pryskyřice nanášena a prosycována nanovrstvou v rámečku viz *obr. č. 16*. Po té co byl celý vzorek impregnován pryskyřicí bylo o hranu ultrazvukové hlavice odstraněno přebytečné množství pryskyřice z povrchu prosycené vrstvy.

Pro tento experiment bylo použito ultrazvukové zařízení CALEMARD a Cie HS 30, umístěné na KNT, FT, TUL s příkonem 30 W a frekvencí 30 kHz (hodnoty ultrazvukového zařízení jsou převzaty od výrobce).



Obr. č. 16: Schéma výroby nanovláknenného kompozitu, které se skládá z 1- nanovláknenné vrstvy v rámečku, 2-kapky pryskyřice, 3-hlavice ultrazvuku, 4-stojanu, 5-generátoru ultrazvuku.

Po úplné impregnaci a odstranění přebytečné pryskyřice následovalo vytvrzení nanosené pryskyřice podle instrukcí výrobce při konstantní vlhkosti v exsikátoru (0% RH), množství nanosené pryskyřice je uvedeno v příloze II tab. č. 3 a zaneseno do grafu příloha III graf č. 6. Podíl množství nanosené pryskyřice (kapalniny) a vytvrzené pryskyřice (pevné látky) byl vyjádřen v procentech, viz. tab. č. 9. Z toho lze zjistit, že dochází až k 12 – 23 hm.% srážení pryskyřice v průběhu vytvrzování. Srážením pak lze vysvětlit různé trhliny a dutiny ve výsledném kompozitu.

	EPOXY 1200+PVA	CHS-EPODUR 619+PVA	EPOXY 1200+PA 6.12
Procento sušiny pryskyřice	88,306 ± 0,057	78,993 ± 0,037	76,906 ± 0,032

Tab. č. 9: Procento sušiny pryskyřice v kompozitním materiálu, za znaménkem \pm je uvedena směrodatná odchylka.

3.6 Zkoušky a parametry vzorků

3.6.1 Tloušťka plošné textilie ČSN EN ISO 5084

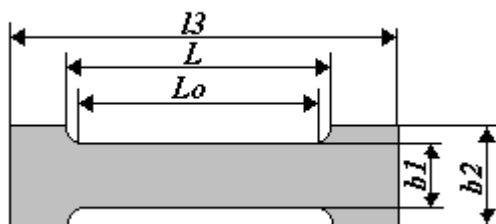
Tloušťka plošné textilie byla měřena na zařízení UNI-THICKNESS-METER umístěném na KTM, FT, TUL. U zkušebních vzorků byla stanovena tloušťka h [mm], která je definována jako vzdálenost mezi lící a rubní stranou textilie, jež se nachází mezi dvěma rovnoběžnými deskami pod stanoveným tlakem 1 kPa [33]. Měřicí rovnoběžné desky mají plochu 1 000 mm². Výsledná průměrná tloušťka se určuje minimálně z deseti měření. Naměřené hodnoty nanovlákněných vrstev a kompozitních materiálů jsou uvedeny v příloze II v tab. č. 4.

3.6.2 Stanovení tahových vlastností ČSN EN ISO 527

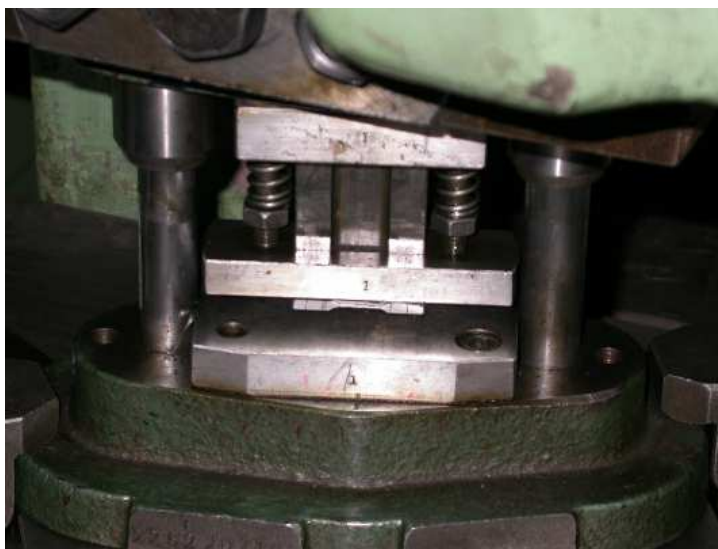
3.6.2.1 Velikost a tvar vzorků

Tvar a rozměr zkušebního tělesa je dán normou ČSN EN ISO 527-3, tato norma byla zvolena na základě doporučení Doc. Daďourka (KMT, FS, TUL). Zkušební těleso musí být vyseknuto tak, aby okraje byly hladké a bez poškrábání, viz. obr. č. 17 a 18 a tab. č. 10 [34].

Vysekávání vzorků bylo velmi obtížné, vzorky měli náchylnost se lámat a ulpívat v raznici. Nejhorší se pracovalo s kompozitním materiálem vyrobeným z polyvinylalkoholovou nanovrstvou a epoxidovou pryskyřicí CHS-EPODUR 619-0600.



Obr. č. 17: Tvar zkušebního tělesa.



Obr.č. 18: Na obrázku je detail vysekávací hlavice KSP, FS, TUL.

b1	šířka zúžené rovnoběžné části [mm]	5
b2	šířka konců [mm]	10
L0	počáteční měřená délka [mm]	13
L0	počáteční vzdálenost čelistí [mm]	20
l3	celková délka [mm]	40

Tab. č. 10: Parametry zkušebního tělesa v [mm].

3.6.2.2 Pevnost

Pevnost a tažnost kompozitů s nanovláknennou výztuží byla měřena na trhacím stroji TIRATEST. Zkušební těleso je protahováno ve směru své hlavní osy konstantní rychlostí zkoušení do jeho porušení nebo do okamžiku, kdy napětí v tahu (zatížení) nebo protažení dosáhnou předem zvolené hodnoty. Výsledkem této zkoušky byla závislost zatěžující síly na deformaci kompozitu. Tyto veličiny byly získány přímo jako výstupní hodnoty měřícího zařízení, viz. příloha II graf č. 6 – 10.

Jednotné vstupní parametry pro všechny typy měřených kompozitů:

- upínací délka 30 mm
- protahovací rychlost 20 mm/min
- tloušťka vzorku (viz. tab. č. 4 příloha II)

3.6.2.3 Výpočet napětí a prodloužení

Napětí v tahu při přetržení σ je napětí, při kterém dochází k přetržení zkušebního tělesa. Všechny hodnoty napětí jsou vztažené k počáteční ploše příčného průřezu zkušebního tělesa, velikost tahového napětí bylo počítáno podle vzorce (3.6), viz. příloha III graf č. 8.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad [MPa] \quad (3.6)$$

kde σ je hodnota tahového napětí, vyjádřena v MPa; F je příslušná naměřená hodnota síly v N a symbol A je plocha příčného průřezu zkušebního tělesa, vyjádřená v mm².

Poměrné prodloužení při přetrhu ε je prodloužení při odpovídajícím napětí v tahu při přetržení. Vyjadřuje se jako bezrozměrný poměr nebo v procentech. Hodnoty poměrného prodloužení jsou uvedeny v příloze III graf č. 7.

3.7 Statické vyhodnocení výsledků

Ke statickému hodnocení výsledků měření byly použity charakteristiky polohy a variability. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách v následující části této diplomové práce.

Pozn.: Pro lepší orientaci v tabulkách a grafech byly složité názvy použitých materiálů zjednodušeny.

nanovláknenná vrstva z Polyvinylalkohol	PVA
nanovláknenná vrstva z Polyamid 6,12	PA 6.12
epoxidová pryskyřice Epoxy 371 (1200)	EPOXY 1200
epoxidová pryskyřice CHS-EPODUR 619-0600	CHS-EPODUR 619

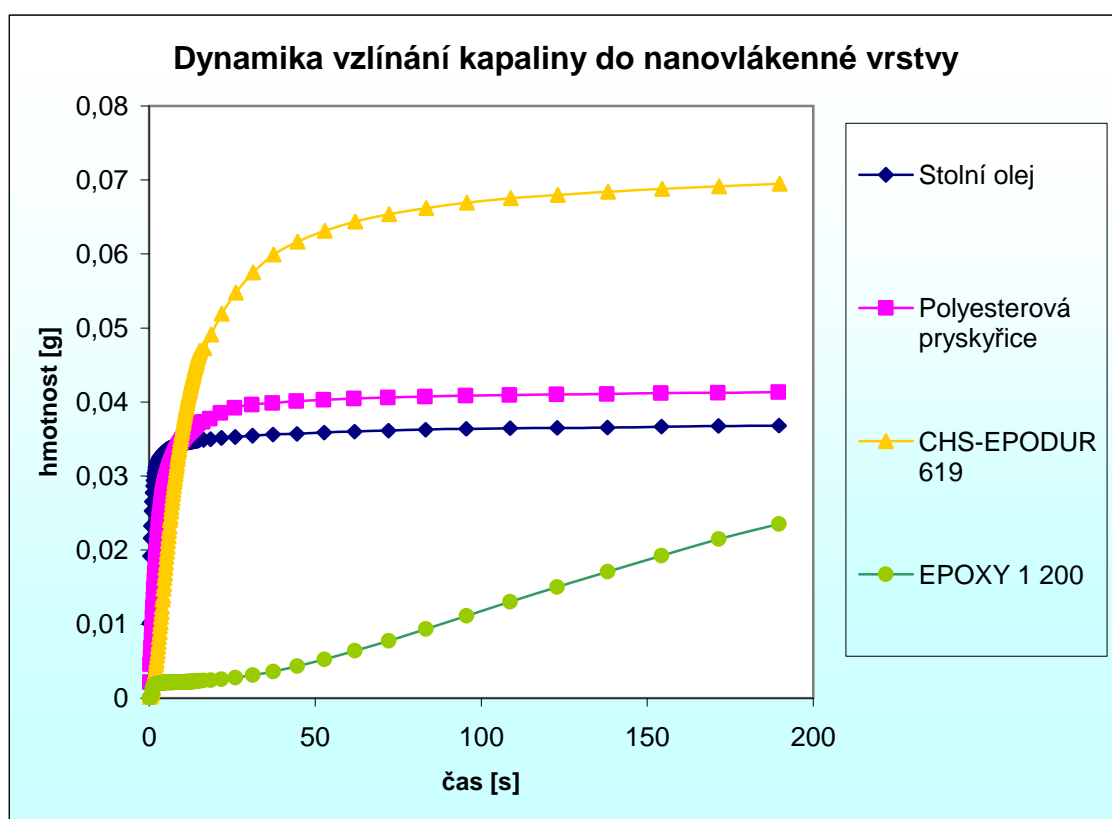
Př.: EPOXY 1200+PVA značí kompozitní materiál vyrobený z epoxidové pryskyřice EPOXY 371 (1200) a nanovláknenné vrstvy z polyvinylalkoholu.

4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUSE

4.1 Smáčení

Studium dynamiky smáčení PVA nanovlákněné vrstvy bylo provedeno podle postupu v kapitole 3.4.1. Tato zkouška byla realizována pouze pro nanovrstvu z polyvinylalkoholu, protože nanovrstva z polyamidu 6.12 byla použita jen k porovnání vlastností výsledných kompozitů.

Naměřit smáčení se nepovedlo pro destilovanou vodu, protože vzorek nanovlákněné vrstvy se při styku s touto kapalinou zkroutil. Což je jistě způsobeno charakterem nanovlákněného materiálu, což je PVA. Polyvinylalkoholová nanovlákněná vrstva je silně hydrofilní, i když je zesíťována tedy stabilizována vůči vodě.

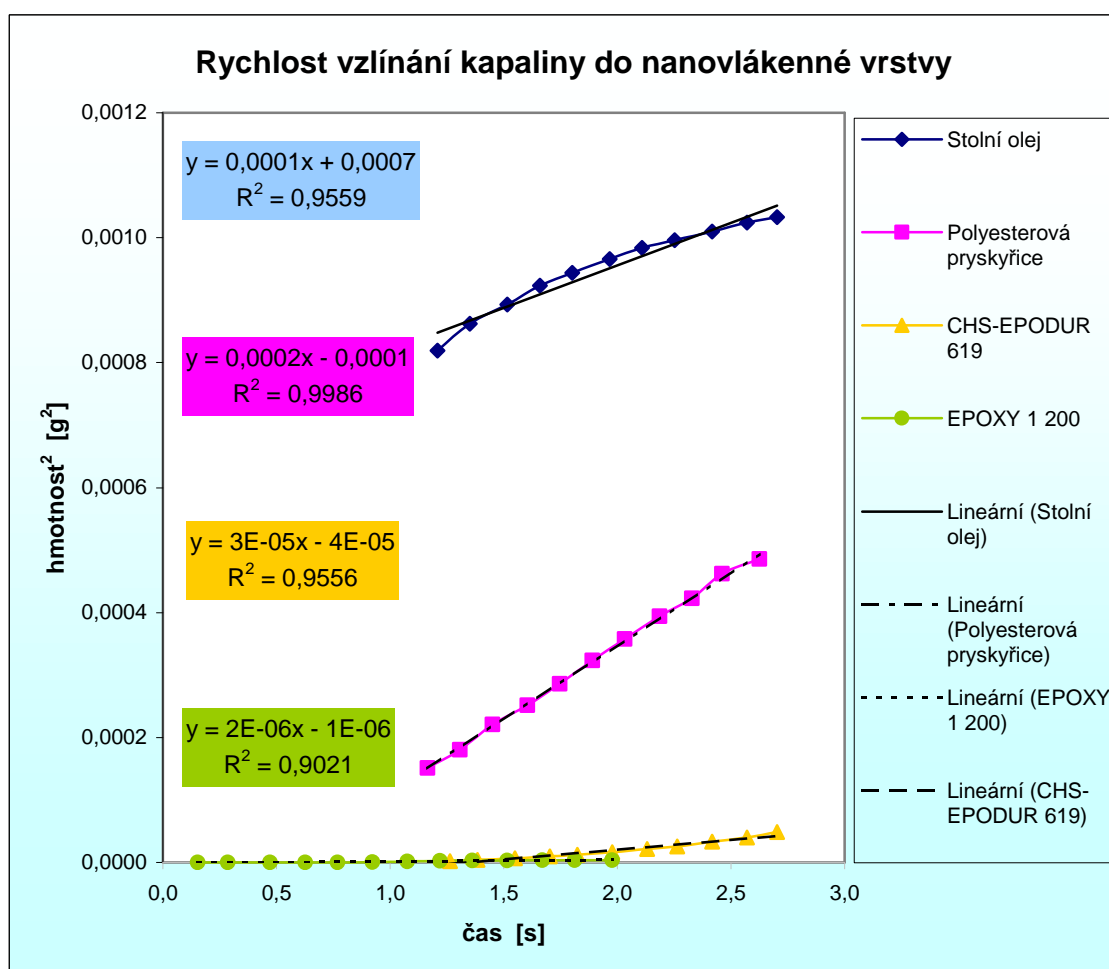


Graf č. 1: Závislost střední hodnoty hmotnosti kapaliny nasáté do vzorku PVA nanovrstvy na čase, pro jednotlivé kapaliny.

Pro nanovlákněnou vrstvu z PVA bylo sledováno množství kapaliny vyvzlínané do vzorku v závislosti na čase. Celková doba vztlínání byla vždy 180 s. Z grafu č. 1 je

patrné, že nejrychleji ze všech čtyř použitých kapalin vzlínala do nanovláknenného vzorku epoxidová pryskyřice CHS-EPODUR 619 naopak nejpomalejší byla epoxidová pryskyřice EPOXY 1 200. Nepotvrdilo se, že by na vzlínání měly vliv pouze povrchové napětí a viskozita kapalin, protože by musel nejvýše vyvzlínat stolní olej, ale jistě hraje také roli afinita PVA vláken k jednotlivým kapalinám, stejnoměrnost nanovláknenné vrstvy a rovnoměrnost ustříhnutí strany vzorku, který byl přiveden do kontaktu s kapalinou.

Kompletní přehled všech naměřených hodnot pro jednotlivé kapaliny je uveden v příloze II tab. č. 1 a dynamika vzlínání jednotlivých kapalin do vzorků je uvedena v příloze III graf č. 1 - 4.



Graf č. 2: Rychlost vzlínání kapaliny do vzorku PVA nanovrstvy.

V grafu č. 2 je vyhodnocení rychlosti vzlínání kapaliny do nanovláknenné vrstvy. Rychlost počátku vzlínání se určuje z lineární části grafu, která již neobsahuje přírůstky hmotnosti způsobené formováním kapalinového menisku u paty vláknenného materiálu









vnořeného kolmo do hladiny kapaliny a ještě neobsahuje útlum rychlosti díky působení gravitačního členu. Zmíněná linearita je založena na Lucas – Washburnově rovnici [6].

Regrese ukazuje shodu vždy nad 90% a tak lze ukázat, že počáteční dynamika pronikání použitých pryskyřic při vzlínání souhlasí s jejich viskozitou a povrchovým napětím, viz. *tab. č. 8*, nejrychlejší rychlost vzlínání je uskutečněna při použití polyesterové pryskyřice a nejpomalejší rychlost vzlínání je u epoxidové pryskyřice EPOXY 1200. Zároveň byl použit pro porovnání stolní olej, ale nepotvrdilo se, že by rychlost vzlínání byla nejvyšší vzhledem k jeho viskozitě, to může být způsobeno vybraným úsekem průběhu vzlínání a také jistě mnoha dalšími vlivy.


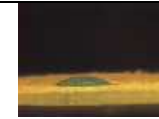






Poznatky z dynamiky vzlínání a rychlosti vzlínání použitých pryskyřic do nanovlákněné vrstvy, viz. *graf č. 1* a *č. 2*, můžeme shrnout tak to: nejvyšší počáteční rychlost má polyesterová pryskyřice, která má na začátku rychlý nárůst, ale potom se zastaví a již dále nevzlíná. Zatím co epoxidová pryskyřice CHS-EPODUR 619 nemá na začátku tak prudký nárůst rychlosti, protože má větší viskozitu a povrchové napětí, ale navzlíná nejvýše, díky tomu, že může mít lepší afinitu k PVA nanovláknům. Pryskyřice EPOXY 1 200 má nejnižší rychlost vzlínání a také dynamiku vzlínání což je způsobeno její nejvyšší viskozitou a povrchovým napětím. Právě tento „handicap“ této pryskyřice bylo nutné překonat při impregnaci nanovlákněné vrstvy použitím netradiční metody – aplikace ultrazvuku.

4.2 Orientační kapkový test

Měření bylo provedeno pro každou kapalinu minimálně pětkrát. Hodnocení bylo pouze subjektivní, protože tento test byl pouze orientační. Pro popis chování kapky při jejím pronikání do nanovlákněné vrstvy byla vybrána jedna ukázka pro každou kapalinu, viz. *tab. č. 11-14*. Z předchozí zkoušky je zřejmé, že pohlčení kapky nanovlákněnou vrstvou souvisí s viskozitou kapaliny, povrchovým napětím, afinitou vláken ke kapalině a na mnoha dalších faktorech.


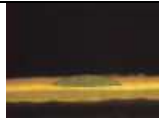
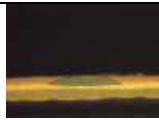

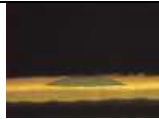
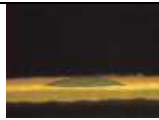


Glycerin	Čas [s]	Objem kapky [mm ³]
	00	1,058
	06	0,990
	14	0,957
	22	0,929
	30	0,915
	38	0,898
	46	0,880
	52	0,854

Tab. č. 11: Tabulka vzhledu glycerínové kapky a její objem v daném čase.



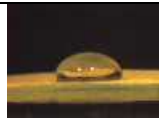



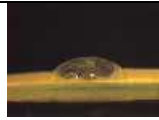

Polyesterová pryskyřice	Čas [s]	Objem kapky [mm ³]
	00	5,751
	06	5,546
	14	5,262
	22	4,974
	30	4,749
	38	4,600
	46	4,311
	90	4,123

Tab. č. 12: Tabulka vzhledu kapky polyesterové pryskyřice a její objem v daném čase.

V tab. č. 11-14 je vidět vidět, že kapka z epoxidové pryskyřice EPOXY 1 200 i po uplynutí 1 minuty stále stojí na povrchu nanovlákněné vrstvy a má poměrně velký kontaktní úhel, což je dáno její velkou viskozitou, která je mnohonásobně větší než u ostatních kapalin. Její viskozita tedy jednoznačně zpomaluje pohyb této kapaliny. Z toho lze odvozovat, že pokud není impregnaci nanovlákněné vrstvy touto kapalinou napomoženo, může dojít k jejímu vytvrzení dříve než dojde k úplné impregnaci.

CHS- EPODUR 619	Čas [s]	Objem kapky [mm ³]
	00	10,809
	08	10,723
	14	10,630
	22	10,473
	28	10,143
	36	9,581
	42	9,229
	50	9,054

Tab. č. 13: Tabulka vzhledu kapky epoxidové pryskyřice CHS-EPODUR 619 a její objem v daném čase.

EPOXY 1200	Čas [s]	Objem kapky [mm ³]
	00	56,582
	08	48,458
	20	46,682
	32	45,864
	44	44,750
	56	44,600
	68	44,374
	80	42,161

Tab. č. 14: Tabulka vzhledu kapky epoxidové pryskyřice EPOXY 1 200 a její objem v daném čase.

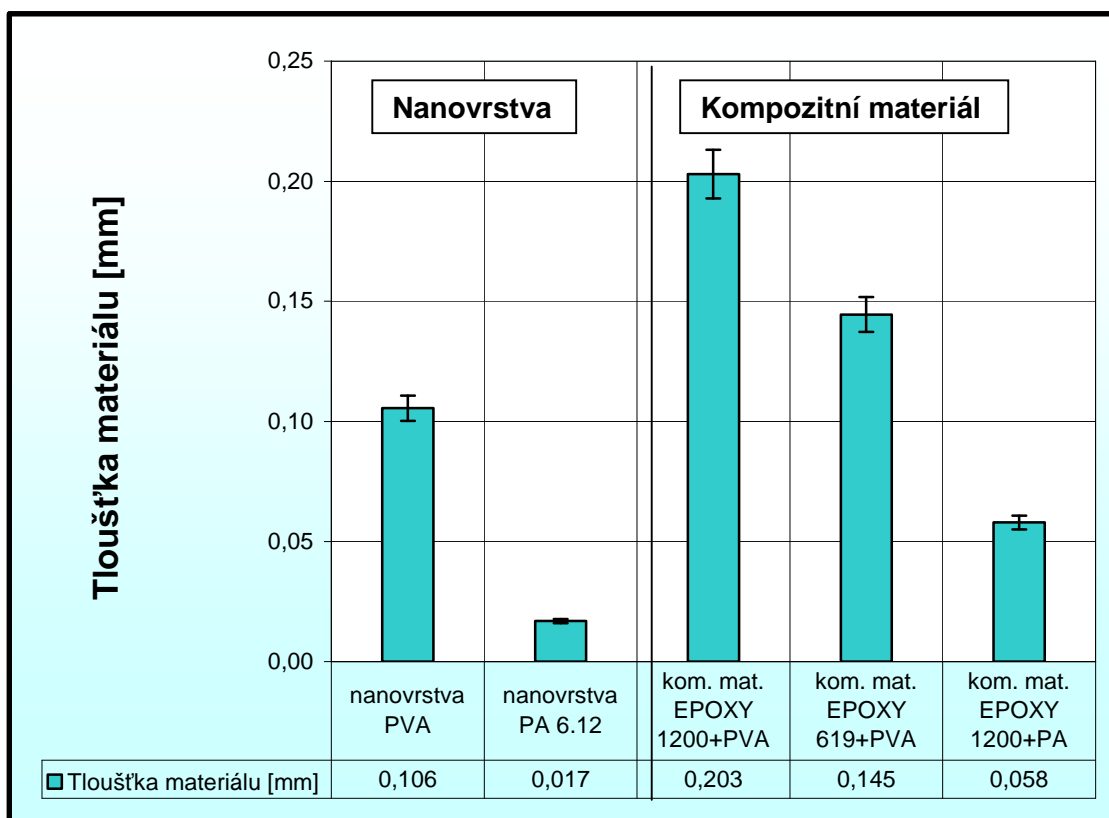
Doporučení pro další a detailnější zkoumání chování kapky v kontaktu s nanovláknennou vrstvou je, zajistit stejnou velikost (objem) kapky pro každé měření a zajistit stále okolní podmínky v laboratoři.

4.3 Zkoušky a parametry vzorků

4.3.1 Tloušťka plošné textilie

Tloušťka nanovláknenných vrstev a nanokompozitních materiálů byla měřena podle normy ČSN EN ISO 5084, pouze u kompozitních vzorků vyrobených z epoxidové pryskyřice EPOXY 1 200 a nanovrstvy z PVA se to nezdařilo, protože materiál byl příliš zvlhčen a naměřená hodnota by neodpovídala skutečnosti. Proto k měření tohoto kompozitu byl použit laboratorní tloušťkoměr na KNT, viz. *příloha II tab. č. .*

Tloušťka nanovrstvy vyrobené z PA 6.12 byla šestkrát menší než PVA nanovrstva, což se pak projevilo v tloušťce kompozitního materiálu, viz. *graf č. 3.*



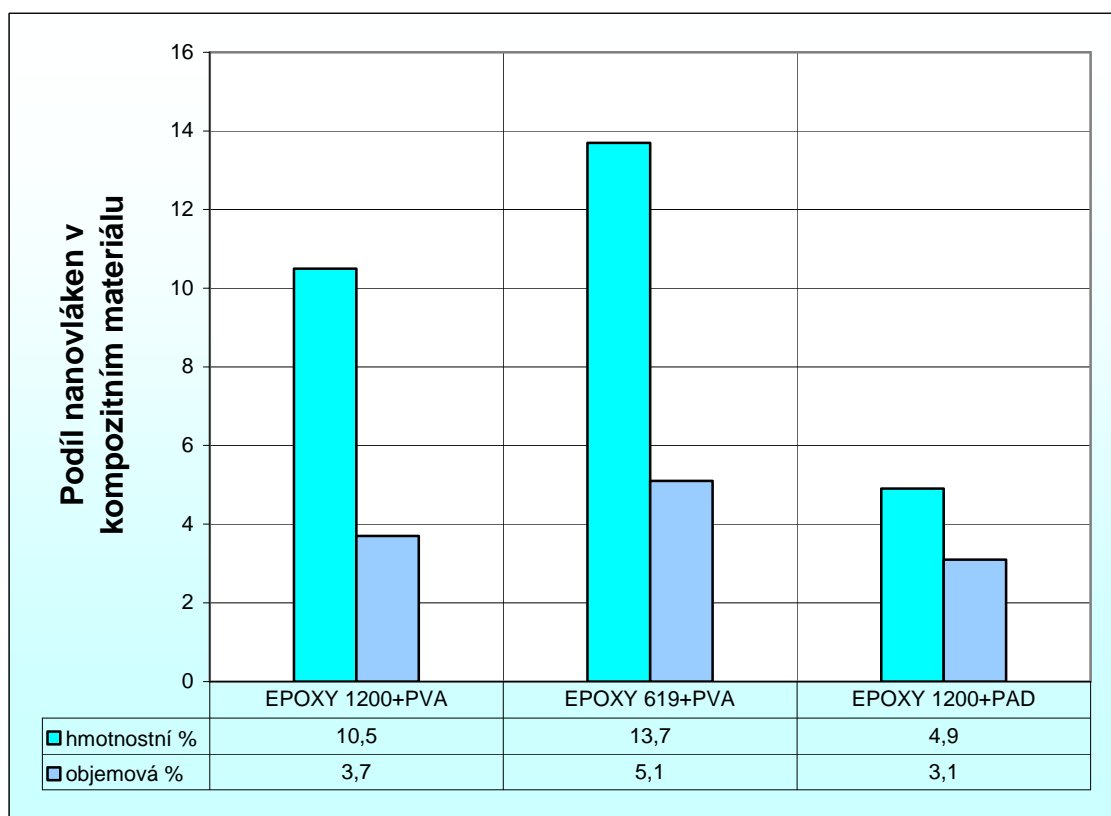
Graf. č. 3: Graf s tloušťkami nanovrstev a kompozitních materiálů.

4.3.2 Podíl vláken ve výsledném kompozitním materiálu

Výsledné nanokompozitní materiály byly zcela průhledné a měly slídový charakter. Spojení nanovláken s epoxidovou pryskyřicí CHS-EPODUR 619 bylo křehčí

a náročnější na manipulaci oproti pevnějšímu a odolnějšímu spojení nanovláken s epoxidovou pryskyřicí EPOXY 1 200.

Pro vyrobené kompozitní materiály byl zjištěn maximální podíl nanovláken v hmotnostních procentech a objemových procentech, viz. *graf. č. 4 a příloha II tab. č. 2*. Porovnáním podílů vláken v kompozitním materiálu s dostupnou literaturou bylo dosaženo téměř stejného podílu vláken jako v práci [22] a zhruba dvakrát většího podílu vláken v kompozitním materiálu než v práci [23].

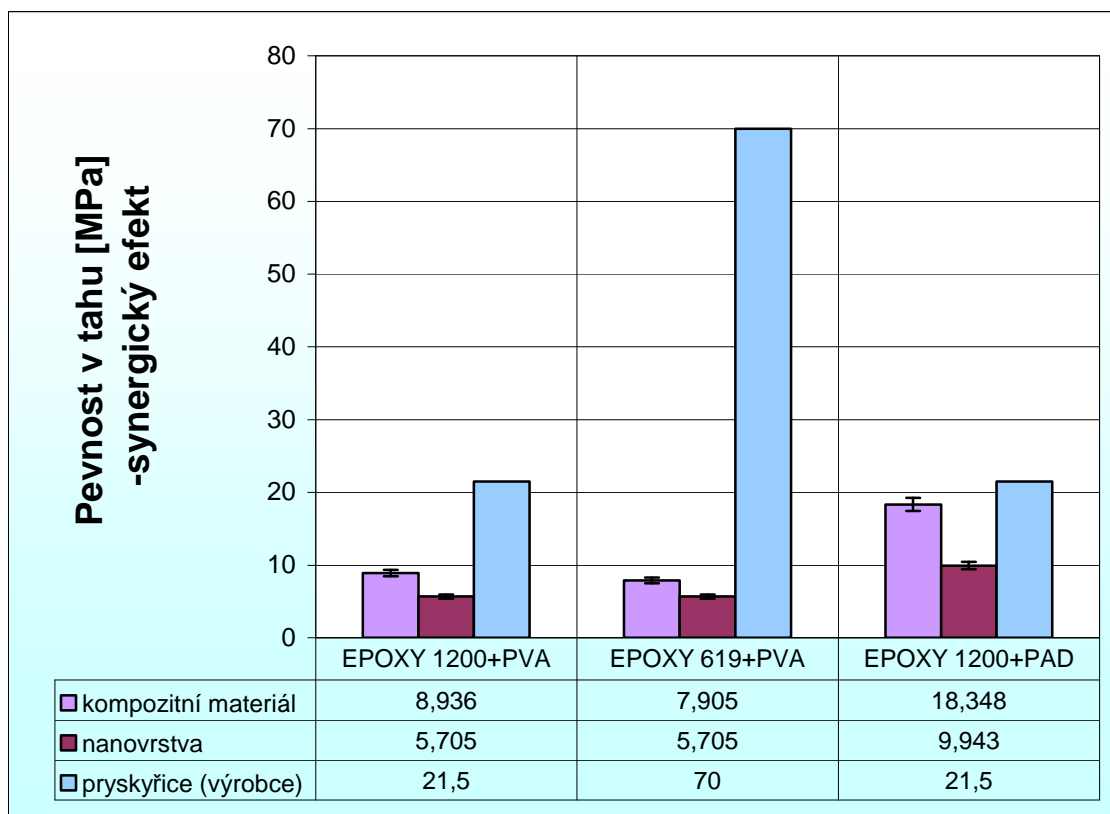


Graf. č. 4: Graf podílu nanovláken v kompozitním materiálu.

4.3.3 Pevnost v tahu – synergický efekt

Jak bylo uvedeno v kap. 2.1.1 objektivní charakteristikou hodnocení kompozitních materiálu je tzv. synergický efekt. Pro jeho zjištění byly použity naměřené hodnoty pevnosti v tahu pro nanovláknennou vrstvu a kompozitní materiál, viz, *příloha II tab. č. a příloha III graf č.* a pro epoxidové pryskyřice byly použity hodnoty, které udává výrobce. Na základě těchto informací se bohužel synergický

účinek neprokázal, viz graf. č. 5.

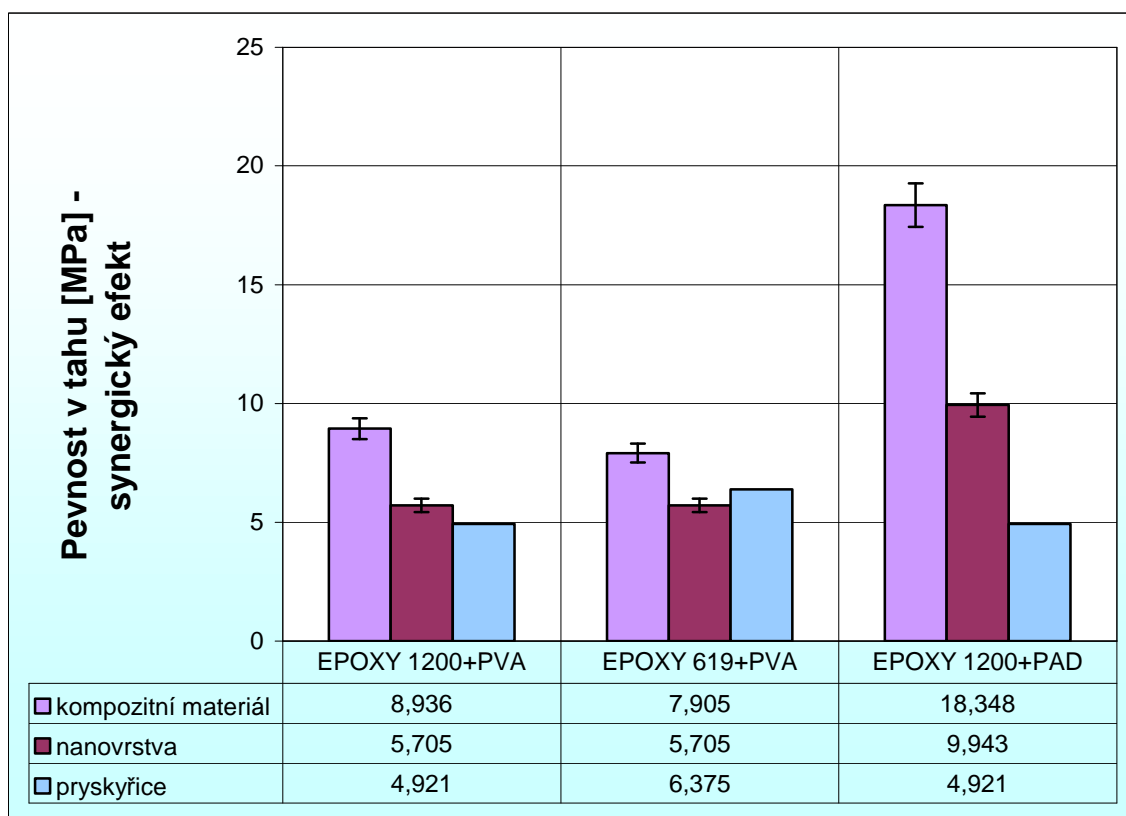


Graf. č. 5: V grafu je vyhodnocení pevnosti v tahu tzv. synergickým efektem, s pevnostmi pryskyřic od výrobce, hodnoty směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. č. 16.

Pevnosti samotných pryskyřic udávaných výrobcem jsou daleko větší než pevnost výsledného kompozitního materiálu. Na základě výše uvedených skutečností byly v našich podmínkách uskutečněny pokusy, zda pryskyřicový materiál ve formě vytvrzené fólie má skutečně pevnost v tahu, kterou udává výrobce. Vzorky z pryskyřice byly odlity v silikonové formě a tvar testovacího vzorku byl dán normou ČSN 64 0604. Po vytvrzení vzorků byla testována pevnost v tahu, viz tab. č. 15. Výsledky ukázaly daleko nižší hodnoty tahové pevnosti samotných pryskyřic než je v informacích od výrobce, viz graf č 6.

	EPOXY 1200	CHS-EPODUR 619
Pevnost v tahu [MPa]	4,921 ± 3,124	6,375 ± 2,045

Tab. č. 15: Hodnoty pevnosti v tahu samotných pryskyřic.



Graf. č. 6: V grafu je vyhodnocení pevnosti v tahu tzv. synergickým efektem, s našimi pevnostmi pryskyřic, hodnoty směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. č. 15 a 16.

Na základě těchto naměřených hodnot se synergický efekt objevil, což může být zavádějící, protože obrovské směrodatné odchylky svědčí o tom, že není vše v pořádku. Odůvodněním této neshody může být:

- Zpracování malých objemů, z čehož plyne snadná odchylka v poměru pryskyřice/tvrdidlo a následný nestandardní proces vytvrzování, což může vyústit v špatné mechanické vlastnosti pryskyřice při větším i menším množství tvrdidla než je přesně doporučené množství,
- Nestandardní podmínky pro vytvrzování, změny teploty v laboratoři, změny vlhkosti (nepovoleným otevřením exsikátoru) atd.
- Problematický je taky vlastní postup výroby těchto vzorků samotných pryskyřic, zvolený postup není ještě ideální neboť ve vzorcích mohou zůstat malé bublinky, které nemusí být vidět, ale snižují pevnost vzorků. To by se dalo odstranit pomocí vývěvy, která by odstranila bublinky, ovšem u vysokoviskózní pryskyřice to také není zcela efektivní metoda, neboť bublinky ani vývěvou není možné odstranit z kapaliny nalité ve formě.

V tab. č. 16 jsou uvedeny střední hodnoty nejdůležitějších naměřených vlastností samotných nanovláknenných vrstev a výsledných kompozitních materiálů. Nanovláknenná vrstva z polyamidu 6.12 vykazuje lepší mechanické vlastnosti při nižší plošné hmotnosti a tloušťce vrstvy, viz. příloha II tab. č. 4 a 5, příloha II graf č. 5. Což se také projevilo v mechanických vlastnostech výsledného kompozitního materiálu, který dosáhl dvakrát větší pevnost v tahu a třikrát větší tažnost než kompozitní materiály vyztužené polyvinylalkoholovou nanovrstvou.

Vlastnost	Nanovláknenná vrstva		Kompozitní materiál		
	PVA	PA 6.12	EPOXY 1200+PVA	EPOXY 619+PVA	EPOXY 1200+ PA 6.12
Plošná hmotnost [g/m ²]	9,407	2	89,583	68,611	41,111
Tloušťka [mm]	0,106	0,017	0,203	0,145	0,058
Hmotnostní %			10,5	13,7	4,9
Objemové %			3,7	5,1	3,1
Pevnost v tahu [MPa]	5,705	9,943	8,936	7,905	18,348
Tažnost [%]	1,911	56,292	2,906	1,598	6,564

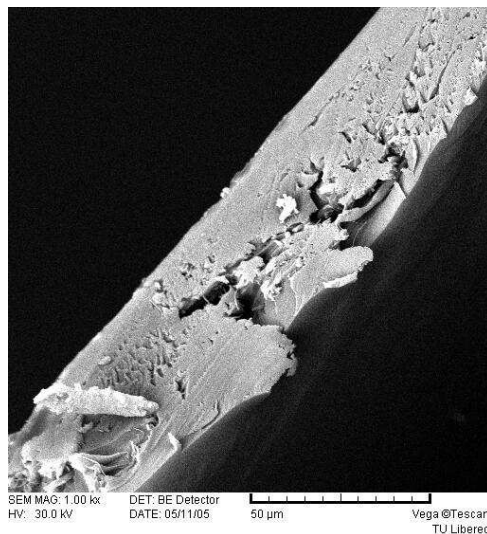
Tab. č. 16: Vlastnosti nanovláknenných vrstev a kompozitních materiálů.

4.3.4 Řez kompozitním materiálem

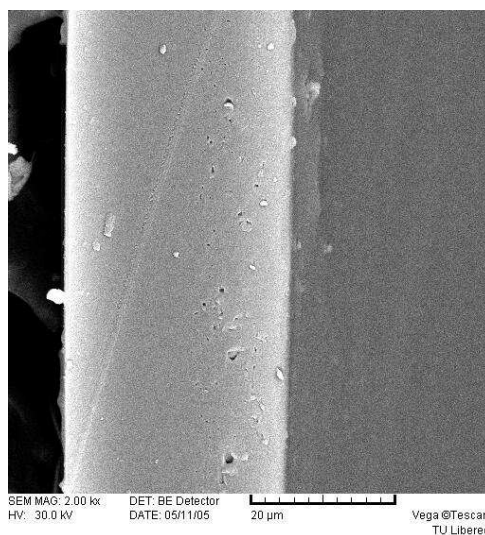
Pro porovnání výsledných kompozitů byly také použity mikroskopické snímky jejich řezů pořízené pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Z těchto snímků jsou jasně patrné odlišnosti mezi jednotlivými výslednými materiály. Trhliny a nerovnoměrnost řezu u kompozitů vyrobených z PVA nanovrstev (viz obr. č.19) a obou epoxidových pryskyřic indikují špatnou adhezi mezi vláknennou vrstvou a pryskyřicí.

Oproti tomu řez kompozitem složeným z nanovláknenné vrstvy z PA 6.12 a epoxidové pryskyřice vykazuje rovnoměrnost a až na malé dutinky hladkost, to tedy ukazuje, že v tomto případě došlo k lepšímu „spojení“ vláken s pryskyřicí (obráz. č. 20).

Další obrázky řezů výsledných kompozitních materiálů jsou v příloze I obr. č. 5–10.



Obr. č. 19: Snímek řezu kompozitním materiálem z PVA nanovrstvy a epoxidové pryskyřice CHS-EPODUR 619 z rastrovacího (skenovacího) elektronového mikroskopu Vega-Tescan - pořízené při vakuu na KTM, FT, TUL.



Obr. č. 20: Snímek řezu kompozitním materiálem z PA 6.12 nanovrstvy a epoxidové pryskyřice EPOXY I 200 z rastrovacího (skenovacího) elektronového mikroskopu Vega-Tescan - pořízené při vakuu na KTM, FT, TUL.

5 ZÁVĚR

Výroba nanokompozitních materiálů je v současné době velmi populární a diskutované téma, ale zatím ne moc známá a probádaná oblast.

V této diplomové práci se autorka pokusila vyrobit a studovat vlastnosti kompozitního materiálu vyztuženého nanovrstvou vyrobenou elektrostatickým zvlákněním.

Výsledky ukázaly na jednoznačné zlepšení prosycení nanovláknenné vrstvy při použití ultrazvuku, což je patrné na snímcích řezů kompozitních materiálů z rastrovacího mikroskopu, viz. *příloha I obr. č. 3 až č. 10*.

Při technologii výroby kompozitního materiálu dle odstavce 1.5.2 došlo k téměř sto-procentnímu prosycení nanovláknenného materiálu všemi druhy použitých epoxidových pryskyřic. To lze považovat za výborný výsledek zejména při použití vysoce viskózní epoxidové pryskyřice EPOXY 1 200.

Postup výroby není kontinuální, ale je možné ho použít pro kterýkoliv nanovláknenný materiál, který bude možné upnout do rámečku pro zafixování tvaru nanovrstvy. Pripouští se ale, že manipulace s nanovláknennou vrstvou při vypínání na rámeček i při následné manipulaci je velmi obtížná, neboť tyto materiály jsou velmi citlivé a málo mechanicky odolné.

Zhodnocení výsledných kompozitních materiálů je možné začít porovnáváním dosažených podílů vláken v konečném kompozitu s hodnotami publikovanými v dostupné literatuře. Při porovnání výsledků této diplomové práce s publikacemi [22, 23] je zřejmé, že vláknenné podíly našich konečných kompozitních materiálů se pohybují u horní procentuální hranice vláknenných podílů publikovaných ve výše zmíněných pracích. Tento výsledek lze připsat použití ultrazvuku, neboť další speciální technologické operace nebyly použity (např. zvýšený tlak jako v práci [23]).

Je třeba poznamenat, že tato práce nepracuje s vícevrstevnými výztužemi z nanovláken. Tento výzkum je možné doporučit navazujícím pracem, neboť jistě bude také velmi zajímavý.

Je potřebné přiznat, že jestliže vezmeme v úvahu pevnosti samotných pryskyřic dodanými výrobcem, neprokázal se u vyrobených kompozitních materiálů při měření pevnosti v tahu tzv. synergický efekt. Vysvětlení může být v následujících bodech:

- Práce s malými objemy pryskyřice a tvrdidla může přinést odchylky, které mohou způsobit špatné vytvrzení pryskyřice

- Nestandardní okolní podmínky při výrobě kompozitního materiálu v laboratořích KNT (různá teplota, vlhkost vzduchu). Epoxidové pryskyřice za přítomnosti vlhkosti špatně vytvrzují, což se projeví „mléčným zákalem“ jinak naprosto průhledných kompozitů.
- Obecně nízká pevnost v tahu použitých nanovláknenných vrstev (PVA, PA 6.12) nemůže generovat vysokou mechanickou odolnost výsledných kompozitu.
- Chemická nekompatibilita povrchu PVA nanovláken a epoxidových pryskyřic, což potvrzují i snímky řezů kompozitních materiálů. Jak bylo později zjištěno, tak polyvinylalkoholové materiály jsou obecně používány jako separátory pro epoxidové systémy a nelze tedy očekávat jejich dobrou vzájemnou adhezi.

Výsledný kompozitní materiál je ve všech případech zcela průhledný a má „slídový“ (PVA+CHS-EPODUR 619) respektive „foliový“ (PVA+EPOXY 1 200 a PA 6.12+EPOXY 1 200) charakter.

Použití tohoto materiálu nelze zatím určit, protože je nutné provádět další studie například vlastností vícevrstevných kompozitů a zejména jiných druhů nanovláknenných vrstev, jež by byly více mechanicky odolné a tedy vhodnější jako výztuž kompozitních materiálů. Bohužel žádný další nanovláknenný materiál nebylo možné pro tuto práci získat v požadovaných plošných hmotnostech a s požadovanou mírou rovnoměrnosti vláknenné vrstvy v ploše.

Pokud ale budeme uvažovat o spojení nanovláknenného kompozitu a kompozitu s klasickými vláknennými výztužemi, lze doporučit pomocí ultrazvukem předimpregnovaný nanovláknenný materiál použít jako sekundární výztuž do klasických laminátů. Dle patentu [35], zvýší tato kombinace dvou různých kompozitních materiálů delaminační odpor celkového kompozitního materiálu při téměř původním zachování hmotnosti a objemu kompozitu.

Závěrečná doporučení k dalšímu studiu týkajícího se této problematiky lze shrnout v následujících bodech:

- Zopakování experimentu s mechanicky odolnějšími nanovláknennými vrstvami v laboratořích vhodných a vybavených pro výrobu kompozitních materiálů
- Testovat předimpregnované vláknenné vrstvy jako sekundární výztuž klasických kompozitních materiálů pro zvýšení delaminačního odporu

- Studium vícevrstvých nanovláknenných kompozitů za vhodných podmínek

Závěrem lze tedy stručně zopakovat, že nejdůležitějším přínosem této diplomové práce je potvrzení, že pomocí aplikace ultrazvuku lze plně impregnovat nanovláknenné vrstvy i vysoce viskózními kapalinami.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] LUKÁŠ, D.: Teorie netkaných textilií, Katedra netkaných textilií 2001
- [2] BAREŠ, R.,A.: Kompozitní materiály, SNTL – Nakladatelství technické literatury, n. p., Praha 1988
- [3] SODOMKA, L.: Textilie jako ortotropní kompozitní materiály, Textil, 40, č. 7, 8, 9.
- [4] KOŠKOVÁ, B.: Kompozitní materiály s textilní výztuží
- [5] Dostupné na World Wide Web na adrese: www.lim.cz
- [6] MILITKÝ, J.: Textilní vlákna, Technická univerzita v Liberci, 2002
- [7] KREBSOVÁ, M.: Nauka o polymerech; Liberec 1979
- [8] KOŠŤÁKOVÁ, E.: Přehled výroby kompozitních materiálů
- [9] HOLUBOVÁ, J.: Nanovlákná z kyseliny polyakrylové, Diplomová práce, Liberec 2004
- [10] KOŠŤÁKOVÁ, E.; GRÉGR, J.; OČERETNA, L.: Nanovlákná a možnosti jejich uplatnění v kompozitních materiálech
- [12] FORMHAMS, A.: *US Patent*, 1,975,504 (1934)
- [13] FORMHAMS, A.: *US Patent*, 2,160,962 (1934)
- [14] FORMHAMS, A.: *US Patent*, 1,975,504 (1940)
- [15] TSAI, P. P.; GIFFON, H.; GIFFON, P.: Different electrostatic methods for making electret filters. *Journal of electrostatics*, Volume 54, 2002
- [16] TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI: patent 294274, 2003; <http://isdvapl.upv.cz/pls/portal30/pt.ptdet?xprim=464826&lan=cs>
- [17] HUANG, Z-M.; ZHANG, Y-Z.; KOTAKI, M.; aj.: A review on polymer nanofibers by electrospinning and their application in nanocomposites, *Composite Science and Technology*, Vol.63 (2003), pg. 2223-2253
Dostupné na WWW: <http://www.elsevier.com/locate/compscitech>
- [18] ŠVEHLA, Š.; FIGURA, Z.: Ultrazvuk v technologiích, ALFA – vydavatel'stvo technickej a ekonomickej literatúry, Bratislava 1984
- [19] ŠVEHLA, Š.; MBRAMOV, O.; CHORBENKO, I.: Využitie ultrazvuku v strojarstve a metalurgii, Alfa-vydavatel'stvo technickej a ekonomickej literatúry, Bratislava, 1986
- [20] HUANG, Y., D.; LIU, L.; QUI, J., H.: Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and the interfacial property of its carbon fiber

- composites, Materials chemistry and physics 2003, Vol. 82, Pg. 1002-1006
- [21] MARUYAMA, B.; ALAN, K.: Carbon nanotubes and nanofibers in composite materials, SAMPLE J 2002, Vol. 38(3), Issue 59, Pg. 70
- [22] KIM, J-S.: Improved mechanical properties of composites using ultrafine electrospun fibers, Ph.D. Dissertation, The Graduate Faculty of The University of Akron 1997
- [23] BERGSHOEFF, M., M.; VANCISO, G., J.: Transparent nanocomposites with ultrathin electrospun Nylon 4.6 fiber reinforcement, Advanced Materials 1999, Vol. 11(16), Issue 1362, Pg. 5
- [24] DZENIS, Y., A.; RENEKER, D., H.: Delamination resistant composites prepared by small diameter fiber reinforcement at ply interfaces, US Patent No. 626533, 2001
- [25] YANO, H.; SUGIYAMA, J.; NAKAGAITO, A. N.; aj.: Study on optically transparent composites reinforced with nanofibers, The Fiber Society 2004
- [26] HAO FOMG: Electrospun nylon 6 nanofiber reinforced BIS-GMA/TEGDMA dental restorative composite resins, Science direct, Vol. 45 (2004), pg. 2427-2432
- [27] GUAN, H.; SHAO, S.; WEN, S, a spol.: A novel method for preparing Co_3O_4 nanofibers by electrospun PVA/cobalt acetate composite fibers as precursor, Composites science and technology 2002, Vol. 62, Pg. 2153
- [28] Šepsová, K.: Studium dynamických jevů při stanovování hustoty uhlíkových vláken, diplomová práce, KTM, FT, TUL, Liberec, 1999
- [29] Čmelík, M., Machonský, L., Šíma, Z. *Fyzikální tabulky*. Liberec: TU Liberec, 2001.
- [30] SINDAT Plzeň, a. s.. Dostupné na WWW:<<http://www.sindat-plzen.cz>
- [31] SPOLCHEMIE Dostupné na WWW:<<http://www.spolchemie.cz>
- [32] KOŠŤÁKOVÁ, E.; POLÁCHOVÁ, J.; KRSEK, J.: Electrospun nanofiber nonwoven web as a reinforcement for composite materials, Strutex 04, Liberec-Česká republika, 2004
- [33] ČSN EN ISO 5084. Zjišťování tloušťky textilií a textilních výrobků, 1998.
- [34] ČSN EN ISO 527. Plasty-Stanovení tahových vlastností, 1997.
- [35] DZENIS, Y.,A.; RENEKER, D.,H.: US patent Delamination resistant composites prepared by small diameter fiber reinforcement at ply interfaces, US Patent No.6265333, 2001,(also published as WO9962705 in 1999)

7 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I: Obrázky

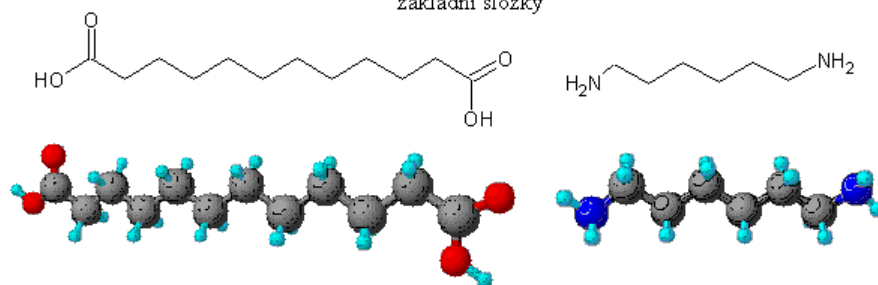
Příloha II: Tabulky naměřených hodnot

Příloha III: Grafy

Příloha I: Obrázky

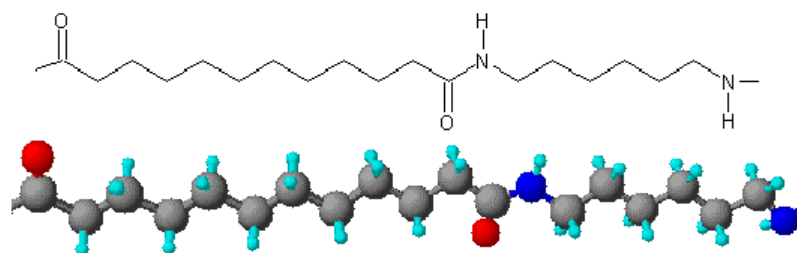
Polyamid 6,12

základní složky



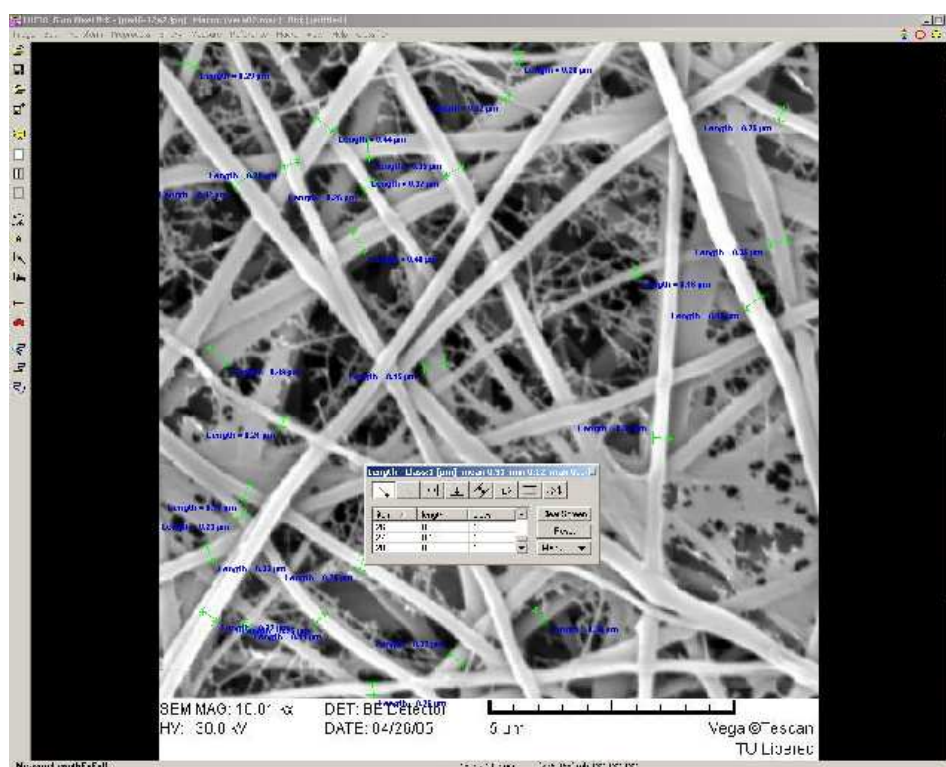
dodekandiová kyselina

hexamethylen diamin

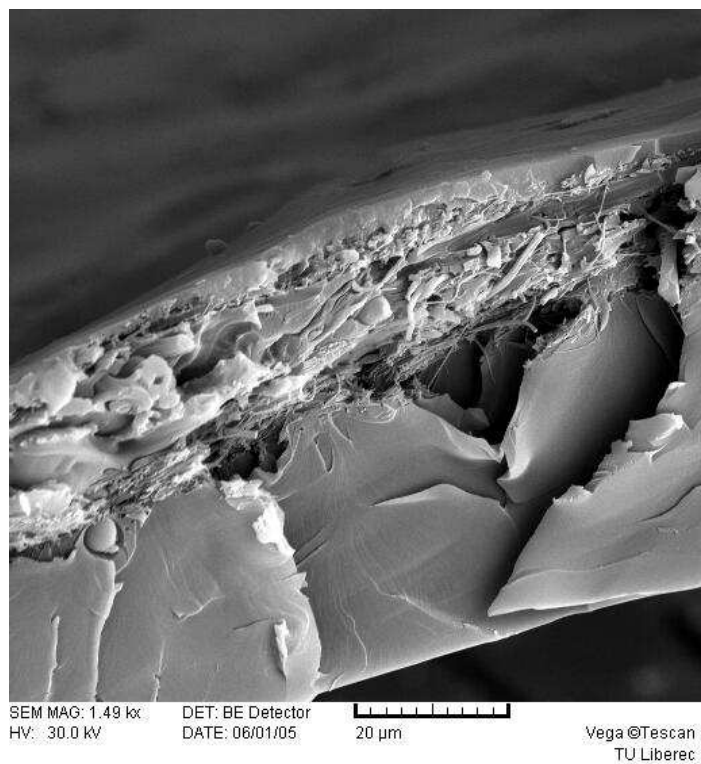


monomerní jednotka polyamidu 6,12

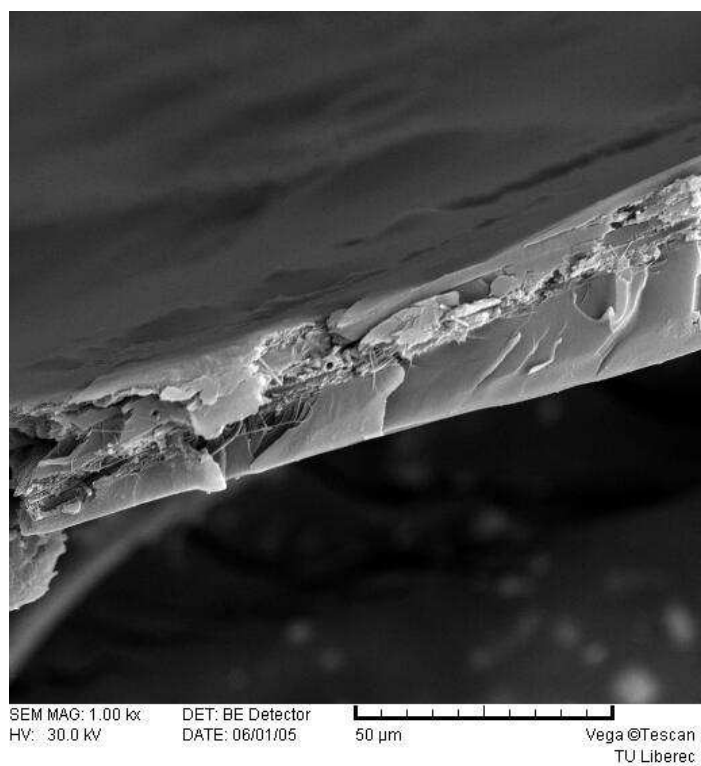
Obr. č. 1: Na obrázku je schéma složení polyamidu 6,12.



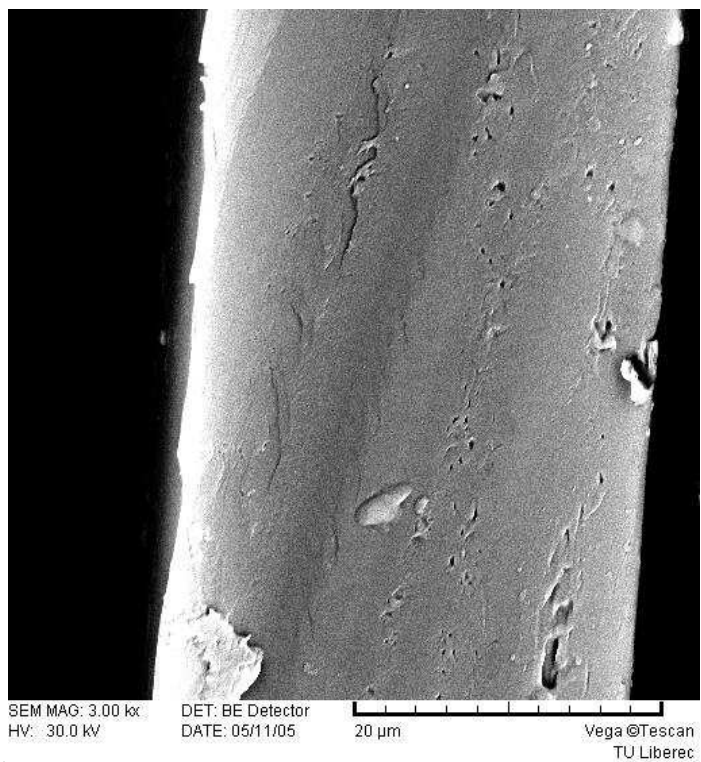
Obr. č. 2: Na obrázku je znázorněno měření průměru vláken PA 6,12 pomocí OA Lucia.



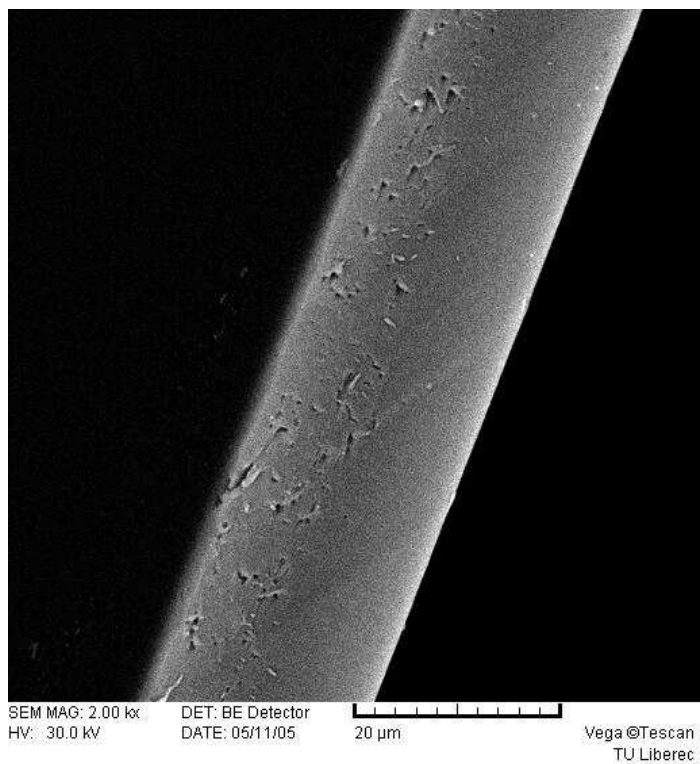
Obr. č. 3: Snímek řezu kompozitním materiálem z PA 6.12+EPOXY 1200 z rastrovacího elektronového mikroskopu Vega-Tescan - pořízené při vakuu na KTM, FT, TUL.



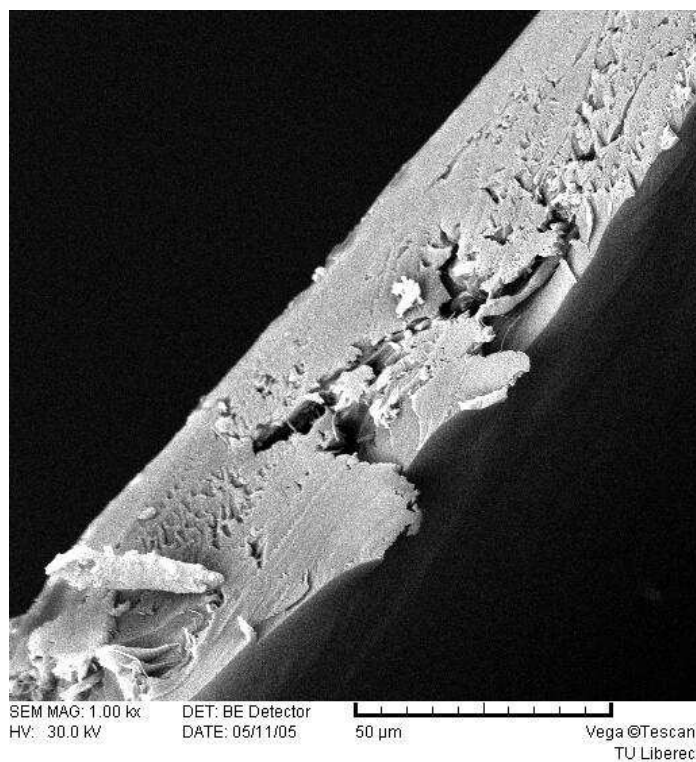
Obr. č. 4: Snímek řezu kompozitním materiálem z PA 6.12+EPOXY 1200 z rastrovacího elektronového mikroskopu Vega-Tescan - pořízené při vakuu na KTM, FT, TUL.



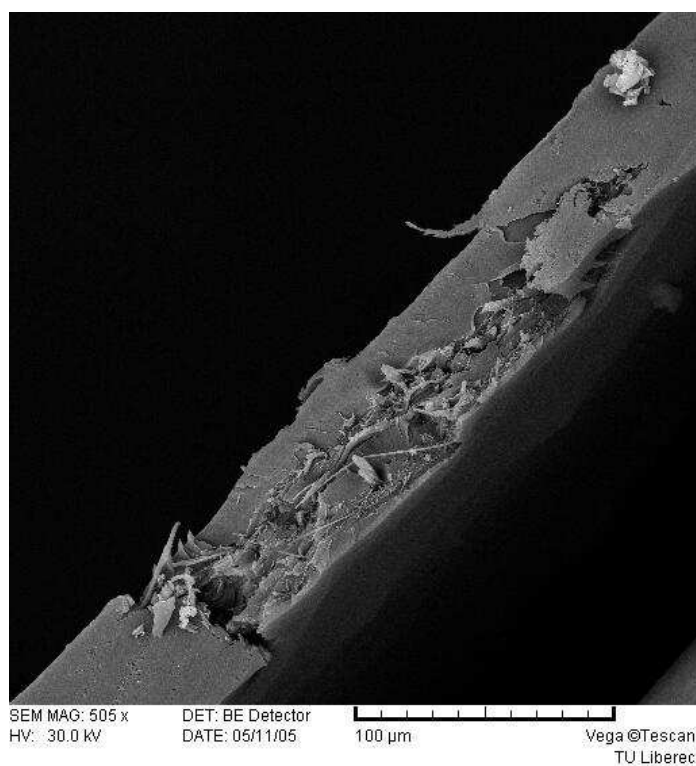
Obr. č. 5: Snímek řezu kompozitním materiálem z PA 6.12+EPOXY 1200 z rastrovacího elektronového mikroskopu Vega-Tescan - pořízené při vakuu na KTM, FT, TUL.



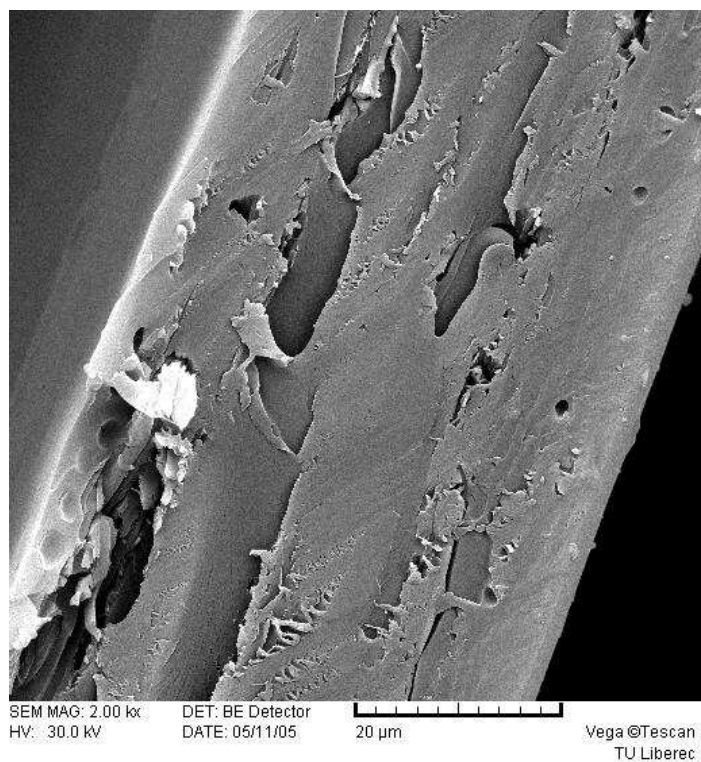
Obr. č. 6: Snímek řezu kompozitním materiálem z PA 6.12+EPOXY 1200 z rastrovacího elektronového mikroskopu Vega-Tescan - pořízené při vakuu na KTM, FT, TUL.



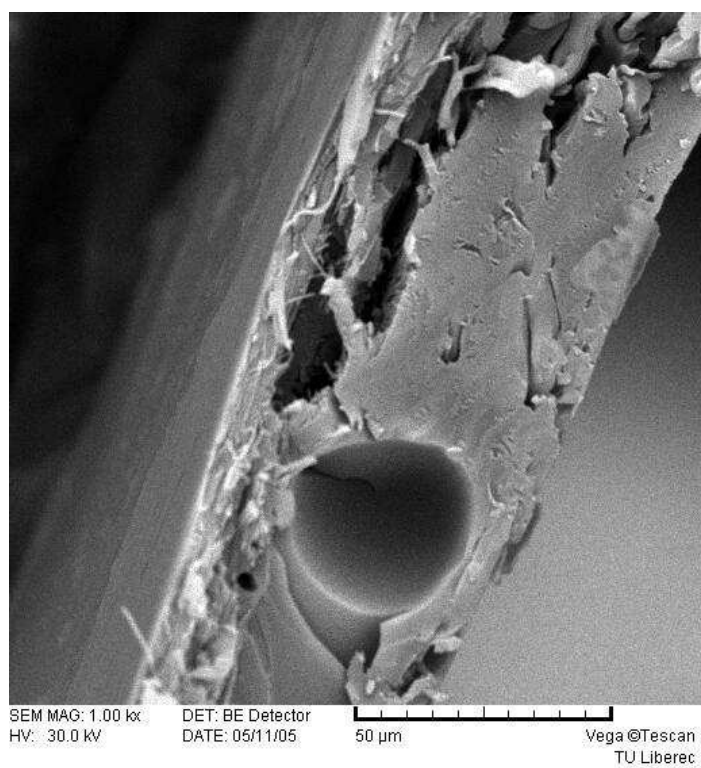
Obr. č. 7: Snímek řezu kompozitním materiálem z PVA+CHS-EPODUR 619 z
rastrovacího elektronového mikroskopu Vega-Tescan - pořízené při vakuu na KTM, FT,
TUL.



Obr. č. 8: Snímek řezu kompozitním materiálem z PVA+CHS-EPODUR 619 z
rastrovacího elektronového mikroskopu Vega-Tescan - pořízené při vakuu na KTM.



Obr. č. 9: Snímek řezu kompozitním materiálem z PVA+EPOXY 1200 z rastrovacího elektronového mikroskopu Vega-Tescan - pořízené při vakuu na KTM, FT, TUL.



Obr. č. 10: Snímek řezu kompozitním materiálem z PVA+EPOXY 1200 z rastrovacího elektronového mikroskopu Vega-Tescan - pořízené při vakuu na KTM, FT, TUL.

Příloha II: Tabulky naměřených hodnot

Stolní olej		Polyesterová pryskyřice		CHS-EPODUR 619-0600		Epoxy 371 (1200)	
čas [s]	hmotnost adsorbované kapaliny [g]	čas [s]	hmotnost adsorbované kapaliny [g]	čas [s]	hmotnost adsorbované kapaliny [g]	čas [s]	hmotnost adsorbované kapaliny [g]
0.143	0.01012	0.143	0.00218	0.143	0.00012	0.154	0.00000
0.286	0.01916	0.297	0.00458	0.297	0.00020	0.286	0.00006
0.461	0.02158	0.439	0.00554	0.428	0.00024	0.472	0.00008
0.615	0.02322	0.582	0.00678	0.571	0.00032	0.626	0.00018
0.758	0.02526	0.725	0.00800	0.725	0.00056	0.769	0.00034
0.912	0.02654	0.868	0.00946	0.868	0.00072	0.923	0.00076
1.066	0.02774	1.022	0.01094	1.066	0.00114	1.077	0.00124
1.208	0.02862	1.164	0.01230	1.263	0.00138	1.219	0.00154
1.351	0.02936	1.307	0.01344	1.384	0.00200	1.362	0.00174
1.516	0.02988	1.450	0.01486	1.549	0.00258	1.516	0.00178
1.659	0.03038	1.604	0.01586	1.703	0.00310	1.670	0.00184
1.802	0.03072	1.747	0.01692	1.824	0.00350	1.813	0.00186
1.966	0.03108	1.889	0.01798	1.977	0.00408	1.977	0.00188
2.109	0.03136	2.032	0.01892	2.131	0.00462	2.120	0.00192
2.252	0.03156	2.186	0.01986	2.263	0.00508	2.274	0.00194
2.417	0.03178	2.329	0.02056	2.417	0.00576	2.428	0.00196
2.571	0.03200	2.461	0.02150	2.570	0.00632	2.603	0.00196
2.702	0.03214	2.625	0.02204	2.702	0.00696	2.757	0.00196
2.867	0.03224	2.757	0.02280	2.856	0.00756	2.911	0.00198
3.021	0.03244	2.900	0.02344	2.999	0.00826	3.043	0.00200
3.153	0.03252	3.054	0.02404	3.142	0.00892	3.197	0.00200
3.318	0.03262	3.197	0.02474	3.296	0.00966	3.339	0.00202
3.449	0.03272	3.340	0.02532	3.438	0.01022	3.493	0.00202
3.603	0.03280	3.537	0.02590	3.570	0.01098	3.647	0.00202
3.768	0.03286	3.680	0.02640	3.757	0.01164	3.790	0.00202
3.900	0.03296	3.834	0.02698	3.900	0.01232	3.944	0.00202
4.053	0.03304	3.988	0.02742	4.054	0.01330	4.097	0.00202
4.229	0.03308	4.130	0.02776	4.196	0.01378	4.229	0.00202
4.372	0.03320	4.273	0.02812	4.350	0.01476	4.383	0.00204
4.526	0.03328	4.416	0.02840	4.504	0.01534	4.526	0.00206
4.680	0.03332	4.570	0.02870	4.647	0.01620	4.669	0.00208
4.822	0.03336	4.702	0.02904	4.800	0.01680	4.822	0.00210
4.976	0.03344	4.855	0.02926	4.954	0.01758	4.965	0.00210
5.130	0.03346	5.009	0.02954	5.097	0.01826	5.119	0.00210
5.273	0.03352	5.152	0.02980	5.251	0.01904	5.273	0.00210
5.427	0.03358	5.295	0.03002	5.405	0.01976	5.416	0.00210
5.580	0.03360	5.449	0.03026	5.558	0.02044	5.569	0.00210
5.723	0.03366	5.591	0.03048	5.712	0.02116	5.712	0.00210
5.877	0.03368	5.734	0.03068	5.855	0.02182	5.866	0.00210
6.031	0.03368	5.888	0.03084	6.009	0.02256	6.020	0.00210
6.174	0.03374	6.031	0.03110	6.163	0.02316	6.163	0.00210
6.327	0.03376	6.174	0.03128	6.305	0.02400	6.316	0.00210
6.470	0.03382	6.327	0.03146	6.459	0.02442	6.459	0.00210
6.613	0.03384	6.459	0.03160	6.613	0.02520	6.613	0.00210
6.767	0.03384	6.613	0.03182	6.756	0.02576	6.756	0.00210
6.921	0.03384	6.756	0.03194	6.910	0.02640	6.888	0.00212
7.063	0.03388	6.899	0.03212	7.063	0.02694	7.041	0.00212
7.217	0.03390	7.052	0.03230	7.206	0.02756	7.195	0.00212
7.371	0.03392	7.195	0.03244	7.360	0.02808	7.338	0.00212
7.514	0.03396	7.338	0.03262	7.503	0.02864	7.492	0.00212
7.668	0.03400	7.492	0.03272	7.657	0.02922	7.635	0.00214
7.821	0.03400	7.646	0.03292	7.810	0.02962	7.788	0.00214
7.964	0.03406	7.777	0.03304	7.953	0.03020	7.942	0.00214

8.118	0.03406	7.942	0.03322	8.107	0.03072	8.085	0.00214
8.272	0.03410	8.085	0.03334	8.272	0.03118	8.239	0.00214
8.415	0.03412	8.217	0.03352	8.415	0.03162	8.393	0.00214
8.568	0.03416	8.382	0.03358	8.568	0.03224	8.535	0.00214
8.722	0.03418	8.513	0.03376	8.722	0.03266	8.689	0.00214
8.865	0.03420	8.656	0.03386	8.854	0.03316	8.832	0.00214
9.019	0.03420	8.810	0.03400	9.019	0.03358	8.975	0.00214
9.173	0.03424	8.942	0.03406	9.173	0.03408	9.140	0.00214
9.315	0.03424	9.096	0.03420	9.304	0.03446	9.271	0.00214
9.469	0.03424	9.249	0.03430	9.469	0.03490	9.425	0.00214
9.623	0.03430	9.392	0.03440	9.612	0.03528	9.590	0.00214
9.766	0.03430	9.557	0.03454	9.755	0.03574	9.722	0.00214
9.909	0.03436	9.722	0.03462	9.920	0.03608	9.865	0.00214
10.062	0.03436	9.865	0.03476	10.073	0.03650	10.007	0.00214
10.205	0.03436	9.996	0.03490	10.216	0.03692	10.161	0.00214
10.359	0.03442	10.161	0.03496	10.381	0.03730	10.326	0.00218
10.502	0.03446	10.304	0.03508	10.524	0.03770	10.469	0.00218
10.645	0.03446	10.436	0.03514	10.667	0.03804	10.623	0.00218
10.798	0.03446	10.590	0.03520	10.831	0.03842	10.776	0.00218
10.941	0.03446	10.743	0.03528	10.985	0.03876	10.919	0.00220
11.084	0.03446	10.875	0.03536	11.128	0.03914	11.073	0.00220
11.238	0.03448	11.029	0.03548	11.293	0.03942	11.216	0.00220
11.392	0.03448	11.183	0.03552	11.436	0.03982	11.359	0.00220
11.523	0.03452	11.315	0.03564	11.578	0.04014	11.512	0.00220
11.666	0.03452	11.468	0.03568	11.743	0.04050	11.666	0.00220
11.831	0.03454	11.622	0.03578	11.897	0.04080	11.809	0.00220
11.974	0.03454	11.754	0.03582	12.040	0.04112	11.963	0.00220
12.106	0.03456	11.908	0.03590	12.193	0.04144	12.117	0.00222
12.270	0.03456	12.062	0.03594	12.347	0.04176	12.259	0.00222
12.413	0.03458	12.193	0.03602	12.501	0.04212	12.402	0.00222
12.556	0.03462	12.347	0.03608	12.655	0.04232	12.567	0.00222
12.710	0.03462	12.501	0.03616	12.809	0.04270	12.710	0.00222
12.853	0.03462	12.622	0.03618	12.951	0.04292	12.853	0.00224
12.995	0.03464	12.787	0.03624	13.105	0.04330	13.017	0.00224
13.160	0.03466	12.940	0.03634	13.270	0.04354	13.160	0.00224
13.292	0.03468	13.061	0.03640	13.413	0.04382	13.303	0.00224
13.435	0.03468	13.226	0.03648	13.567	0.04408	13.468	0.00224
13.600	0.03470	13.380	0.03650	13.720	0.04440	13.600	0.00226
13.731	0.03472	13.501	0.03658	13.852	0.04468	13.753	0.00228
13.874	0.03472	13.665	0.03666	14.028	0.04486	13.907	0.00228
14.039	0.03474	13.819	0.03672	14.182	0.04522	14.050	0.00228
14.182	0.03476	13.940	0.03676	14.314	0.04544	14.237	0.00228
14.314	0.03476	14.105	0.03688	14.478	0.04574	14.380	0.00228
14.478	0.03476	14.259	0.03694	14.632	0.04594	14.533	0.00228
14.621	0.03476	14.391	0.03706	14.775	0.04622	14.687	0.00228
14.753	0.03478	14.555	0.03710	14.940	0.04644	14.830	0.00230
14.918	0.03482	14.687	0.03716	15.094	0.04672	14.984	0.00232
15.137	0.03484	14.918	0.03724	15.324	0.04690	15.203	0.00234
16.357	0.03484	16.159	0.03734	16.544	0.04724	16.434	0.00236
18.554	0.03494	18.356	0.03776	18.741	0.04910	18.631	0.00242
21.740	0.03510	21.542	0.03854	21.926	0.05192	21.816	0.00254
25.914	0.03526	25.716	0.03924	26.101	0.05478	25.991	0.00276
31.132	0.03544	30.934	0.03966	31.319	0.05750	31.209	0.00312
37.338	0.03560	37.141	0.03988	37.525	0.05992	37.415	0.00360
44.534	0.03570	44.336	0.04012	44.720	0.06166	44.610	0.00430
52.717	0.03584	52.520	0.04030	52.904	0.06310	52.794	0.00524

61.890	0.03600	61.692	0.04048	62.077	0.06436	61.967	0.00638
72.106	0.03612	71.908	0.04062	72.293	0.06534	72.183	0.00772
83.311	0.03626	83.113	0.04074	83.498	0.06618	83.388	0.00932
95.504	0.03636	95.307	0.04088	95.691	0.06690	95.581	0.01108
108.687	0.03644	108.489	0.04096	108.873	0.06750	108.763	0.01302
122.857	0.03652	122.660	0.04104	123.044	0.06796	122.934	0.01500
138.072	0.03656	137.874	0.04110	138.258	0.06838	138.149	0.01708
154.275	0.03666	154.077	0.04120	154.461	0.06876	154.352	0.01924
171.466	0.03676	171.269	0.04126	171.653	0.06910	171.543	0.02146
189.647	0.03682	189.449	0.04134	189.834	0.06944	189.724	0.02352

Tab. č. 1: Tabulka hodnot smáčení PVA nanovláknenné vrstvy.

Měření	EPOXY 1200+PVA	CHS-EPODUR 619+PVA	EPOXY 1200+PA 6.12
hmotnostní %	10,5	13,7	4,9
objemová %	3,7	5,1	3,1

Tab. č. 2: Podíl vláken ve výsledném kompozitním materiálu.

Měření množství nanesené pryskyřice	EPOXY 1200+PVA		CHS-EPODUR 619+PVA		EPOXY 1200+PA 6.12	
	Nevytvrzená pryskyřice	Vytvrzená pryskyřice	Nevytvrzená pryskyřice	Vytvrzená pryskyřice	Nevytvrzená pryskyřice	Vytvrzená pryskyřice
1.	0,602	0,537	0,413	0,327	0,27	0,217
2.	0,63	0,566	0,38	0,291	0,261	0,227
3.	0,532	0,465	0,359	0,274	0,214	0,168
4.	0,519	0,449	0,362	0,278	0,307	0,257
5.	0,609	0,542	0,412	0,328	0,311	0,187
6.	0,529	0,454	0,469	0,38	0,265	0,196
7.	0,595	0,56	0,439	0,354		
8.	0,524	0,448	0,418	0,329		
9.	0,466	0,402	0,457	0,368		
10.	0,544	0,478	0,442	0,35		
počet měření	10	10	10	10	6	6
aritmetický průměr [g]	0,555	0,490	0,415	0,328	0,271	0,209
rozptyl [g]	0,00265	0,00320	0,00146	0,00136	0,00126	0,00101
směrodatná odchylka [g]	0,051	0,057	0,038	0,037	0,035	0,032
variační koeficient [%]	9,276	11,551	9,218	11,252	13,063	15,193
minimální hodnota [g]	0,466	0,402	0,359	0,274	0,214	0,168
maximální hodnota [g]	0,63	0,566	0,469	0,38	0,311	0,257

Tab. č. 3: Tabulka množství nanesené pryskyřice na nanovlákenou vrstvu před vytvrzením a po vytvrzení..

Měření tloušťky	PVA nanovrstva	PA 6.12 nanovrstva	EPOXY 1200+PVA	CHS- EPODUR 619+PVA	EPOXY 1200+PA 6.12
1.	0,12	0,02	0,22	0,15	0,05
2.	0,11	0,01	0,2	0,13	0,07
3.	0,12	0,01	0,18	0,16	0,06
4.	0,11	0,02	0,18	0,15	0,06
5.	0,11	0,02	0,22	0,14	0,06
6.	0,1	0,02	0,19	0,14	0,05
7.	0,11	0,01	0,2	0,13	0,05
8.	0,11	0,02	0,18	0,15	0,05
9.	0,11	0,02	0,23	0,13	0,05
10.	0,1	0,01	0,17	0,13	0,07
11.	0,1	0,01	0,25	0,14	0,06
12.	0,13	0,03	0,22	0,15	0,07
13.	0,1	0,02	0,2	0,18	0,06
14.	0,09	0,02	0,19	0,15	0,05
15.	0,07	0,01	0,21	0,14	0,06
16.	0,12	0,01	0,2	0,14	0,06
17.	0,11	0,02	0,22	0,15	0,05
18.	0,08	0,01	0,2	0,15	0,07
19.	0,12	0,03	0,21	0,15	0,05
20.	0,09	0,02	0,19	0,13	0,06
počet měření	20	20	20	20	20
aritmetický průměr [mm]	0,106	0,017	0,203	0,145	0,058
rozptyl [mm]	0,00022	0,00004	0,00039	0,00015	0,00006
směrodatná odchylka [mm]	0,015	0,007	0,020	0,012	0,008
variační koeficient [%]	13,915	38,644	9,735	8,542	13,237
minimální hodnota [mm]	0,07	0,01	0,17	0,13	0,05
maximální hodnota [mm]	0,13	0,03	0,25	0,18	0,07

Tab. č. 4: Tabulka tloušťek použitých nanovrstev a kompozitních materiálů.

Měření plošné hmotnosti	PVA nanovrstva	PA 6.12 nanovrstva	EPOXY 1200+PVA	CHS-EPODUR 619+PVA	EPOXY 1200+PA 6.12
1.	9,556		70,625	60,833	33,333
2.	9,333		96,250	71,667	50,667
3.	9,333		116,250	64,167	45,333
4.	9,778		86,875	73,333	34,667
5.	9,333		93,125	65,833	42,667
6.	9,111		74,375	75,833	40,000
počet měření	6,000		6	6	6
aritmetický průměr [g/m ²]	9,407	2,000	89,583	68,611	41,111
rozptyl [g/m ²]	0,053		273,229	34,352	42,963
směrodatná odchylka [g/m ²]	0,230		16,530	5,861	6,555
variační koeficient [%]	2,440		18,452	8,542	15,944
minimální hodnota [g/m ²]	9,111		70,625	60,833	33,333
maximální hodnota [g/m ²]	9,778		116,250	75,833	50,667

Tab. č. 5: Tabulka hodnot plošných hmotností.

Měření na trhacím stroji PVA	Fmax [N]	Amax [%]	Pevnost [MPa]
1.	0,42	2,07	4,200
2.	0,3	1,32	6,000
3.	0,5	1,75	10,000
4.	0,37	1,74	3,700
5.	0,42	1,83	4,200
6.	0,52	2,3	5,200
7.	0,41	1,55	8,200
8.	0,49	2,69	4,900
9.	0,39	1,8	3,900
10.	0,38	1,44	7,600
11.	0,48	2,9	9,600
12.	0,4	1,54	2,667
13.	0,49	2,22	4,900
14.	0,48	1,6	4,800
15.			
16.			
17.			
18.			
19.			
20.			
počet měření	14	14	14
aritmetický průměr	0,432	1,911	5,705
rozptyl	0,004	0,221	5,149
směrodatná odchylka	0,063	0,470	2,269
variační koeficient [%]	14,527	24,578	39,774
minimální hodnota	0,300	1,320	2,667
maximální hodnota	0,520	2,900	10,000

Tab. č. 6: Tabulka hodnot pevnosti v tahu a tažnosti PVA nanovrstvy.

Měření na trhacím stroji PA 6.12	Fmax [N]	Amax [%]	Pevnost [MPa]
1.	0,62	60,9	6,200
2.	0,77	59,64	15,400
3.	0,81	73,97	16,200
4.	0,8	67,48	8,000
5.	0,79	56,55	7,900
6.	0,7	49,33	7,000
7.	0,9	67,73	18,000
8.	0,74	65,34	7,400
9.	0,73	55,95	7,300
10.	0,68	52,36	13,600
11.	0,71	58,68	14,200
12.	0,82	49,1	5,467
13.	0,88	47,24	8,800
14.	0,73	53,36	7,300
15.	0,63	50,21	12,600
16.	0,64	46,17	12,800
17.	0,79	60,98	7,900
18.	0,67	54,25	13,400
19.	0,54	41,21	3,600
20.	0,58	55,38	5,800
počet měření	20	20	20
aritmetický průměr	0,727	56,292	9,943
rozptyl	0,009	67,831	17,184
směrodatná odchylka	0,096	8,236	4,145
variační koeficient [%]	13,235	14,631	41,689
minimální hodnota	0,540	41,210	3,600
maximální hodnota	0,900	73,970	18,000

Tab. č. 7: Tabulka hodnot pevnosti v tahu a tažnosti PA 6.12 nanovrstvy.

Měření na trhacím stroji EPOXY 1200+PVA	Fmax [N]	Amax [%]	Pevnost [MPa]
1.	9,88	3,95	8,982
2.	8,62	3,01	8,620
3.	9,37	2,20	10,411
4.	8,50	2,02	9,444
5.	8,12	3,71	7,382
6.	8,36	3,05	8,800
7.	9,54	2,21	9,540
8.	9,68	2,81	10,756
9.	9,43	3,41	8,200
10.	11,08	3,06	13,035
11.	9,71	3,04	7,768
12.	10,03	2,50	9,118
13.	8,65	3,18	8,650
14.	11,08	3,06	11,663
15.	7,92	3,60	7,543
16.	6,71	3,09	6,710
17.	7,54	3,02	6,855
18.	13,02	2,86	13,020
19.	4,62	1,35	4,400
20.	7,43	2,98	7,821
počet měření	20	20	20
aritmetický průměr	8,96	2,91	8,936
rozptyl	3,16	0,37	4,454
směrodatná odchylka	1,78	0,61	2,111
variační koeficient [%]	19,84	20,98	23,619
minimální hodnota	4,62	1,35	4,400
maximální hodnota	13,02	3,95	13,035

Tab. č. 8: Tabulka hodnot pevnosti v tahu a tažnosti PVA nanovrstvy.

Měření na trhacím stroji CHS-EPODUR 619+PVA	Fmax [N]	Amax [%]	Pevnost [MPa]
1.	5,7	1,11	7,600
2.	7,93	1,49	12,200
3.	7,03	1,69	8,788
4.	8,45	1,93	11,267
5.	6,11	1,36	8,729
6.	4,91	1,41	7,014
7.	6,14	1,78	9,446
8.	6,53	1,56	8,707
9.	3,87	1,16	5,954
10.	4,93	1,69	7,585
11.	5	1,79	7,143
12.	5,78	1,93	7,707
13.	3,54	2	3,933
14.	6,65	1,58	8,867
15.	3,59	1,18	5,129
16.	3,16	1,27	4,514
17.	4,04	1,05	5,387
18.	6,35	2,04	8,467
19.	6,54	2,09	8,720
20.	7,12	1,85	10,954
počet měření	20	20	20
aritmetický průměr	5,669	1,598	7,905
rozptyl	2,251	0,110	4,851
směrodatná odchylka	1,500	0,331	2,202
variační koeficient [%]	26,468	20,745	27,859
minimální hodnota	3,160	1,050	3,933
maximální hodnota	8,450	2,090	12,200

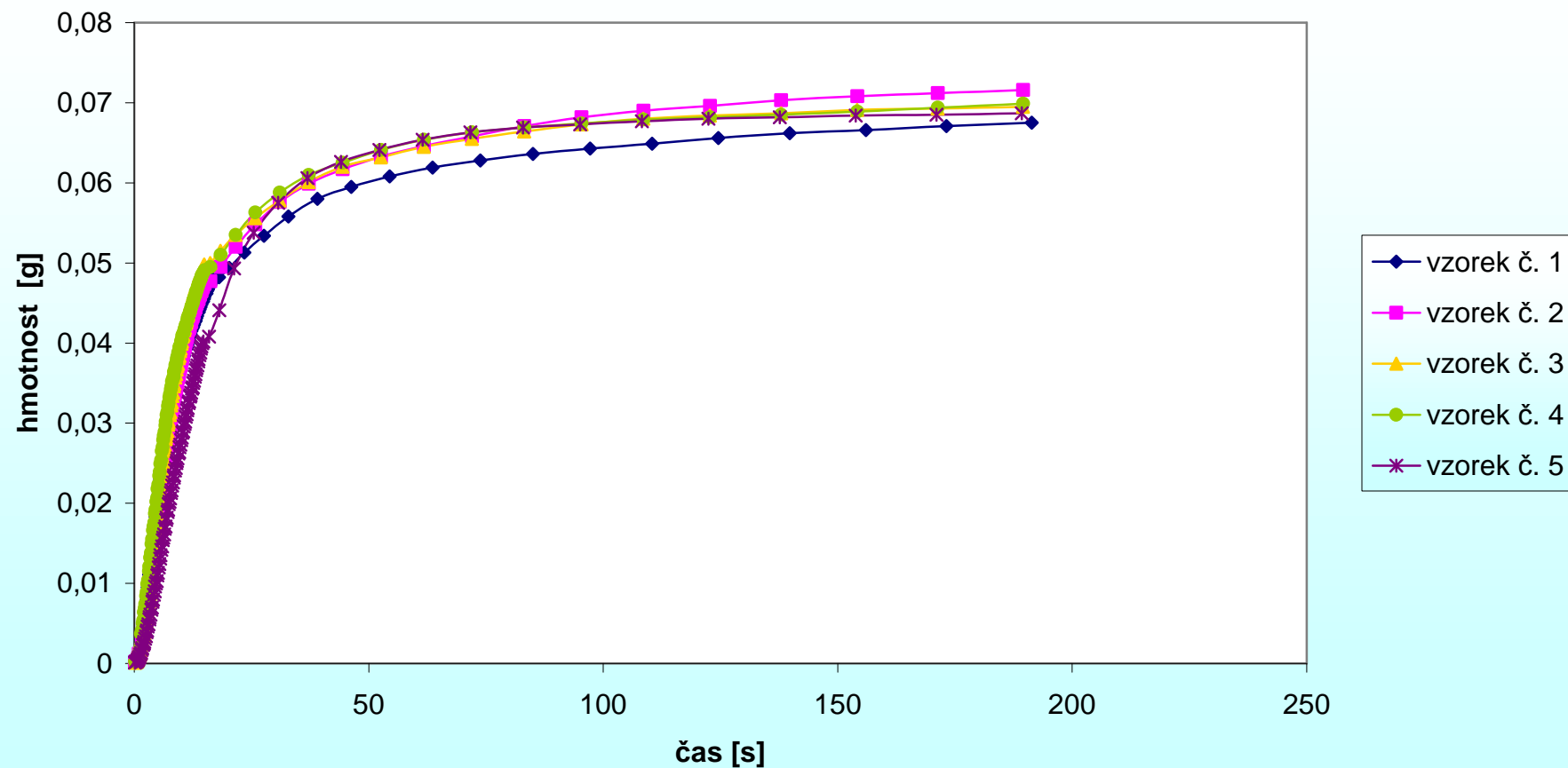
Tab. č. 9: Tabulka hodnot pevnosti v tahu a tažnosti CHS-EPODUR 619+PVA.

Měření na trhacím stroji EPOXY 1200+PA 6.12	Fmax [N]	Amax [%]	Pevnost [MPa]
1.	3,53	18,71	14,120
2.	4,25	4,29	12,143
3.	5,07	4,8	16,900
4.	4,89	3,33	16,300
5.	9,89	2,52	32,967
6.	3,19	6,2	12,760
7.	4,89	3,34	19,560
8.	5,15	4,59	20,600
9.	5,02	9,57	20,080
10.	4,2	5,12	12,000
11.	5,29	2,03	17,633
12.	4,04	16,13	11,543
13.	5,01	4,25	16,700
14.	6,69	1,71	26,760
15.	5,12	14,21	17,067
16.	2,86	17,11	9,533
17.	6,24	4,11	24,960
18.	4,83	3,19	13,800
19.	9,44	2,83	37,760
20.	4,13	3,24	13,767
počet měření	20	20	20
aritmetický průměr	5,187	6,564	18,348
rozptyl	3,179	29,538	53,647
směrodatná odchylka	1,783	5,435	7,324
variační koeficient [%]	34,377	82,799	39,920
minimální hodnota	2,860	1,710	9,533
maximální hodnota	9,890	18,710	37,760

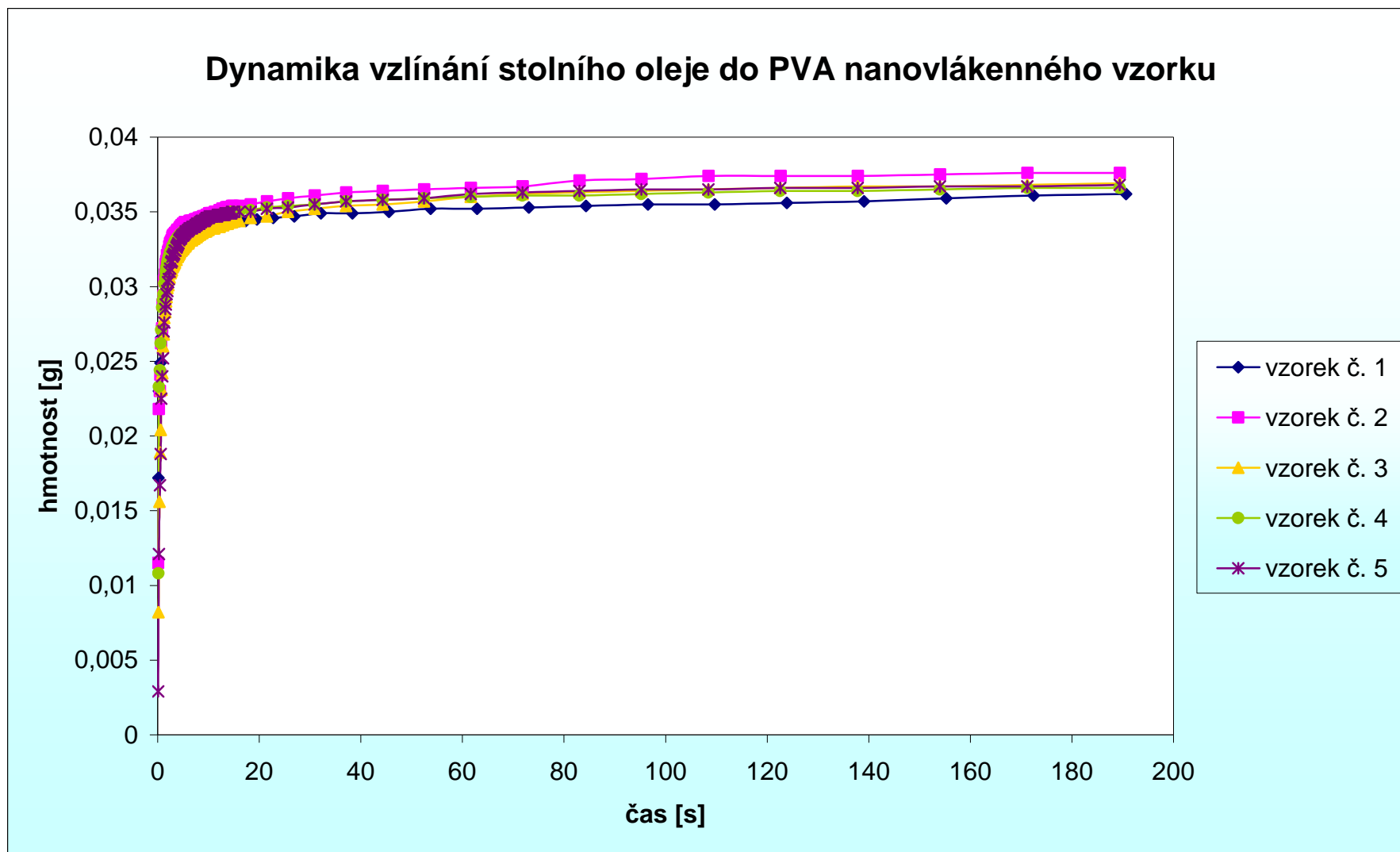
Tab. č. 10: Tabulka hodnot pevnosti v tahu a tažnosti EPOXY 1200+PA 6.12.

Příloha III: Grafy

Dynamika vztlínání CHS-EPODUR 619 do PVA nanovláknenného vzorku

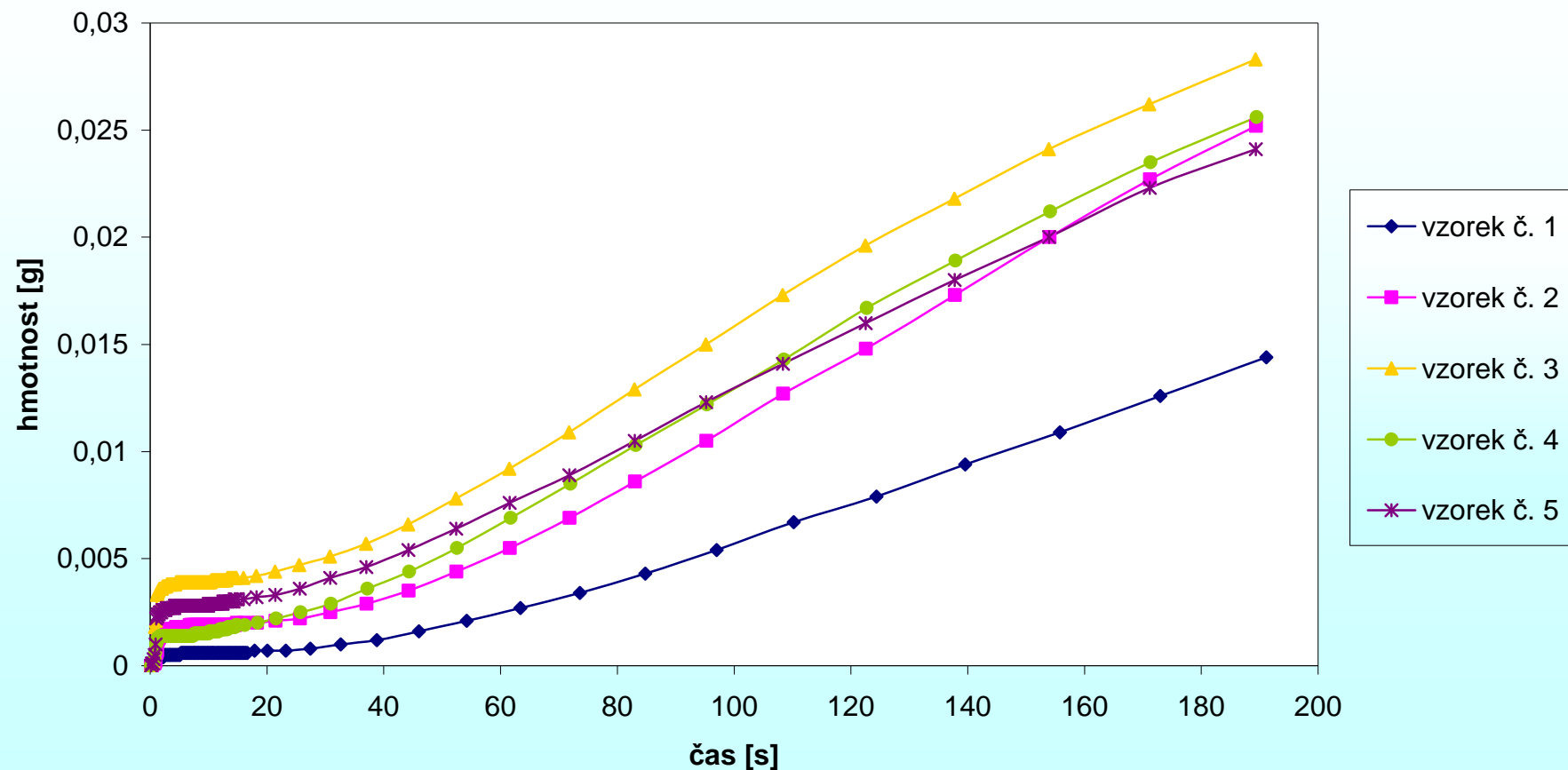


Graf. č. 1: Závislost hmotnosti epoxidové pryskyřice CHS-EPODUR 619 nasáté do vzorku PVA nanovrstvy na čase.



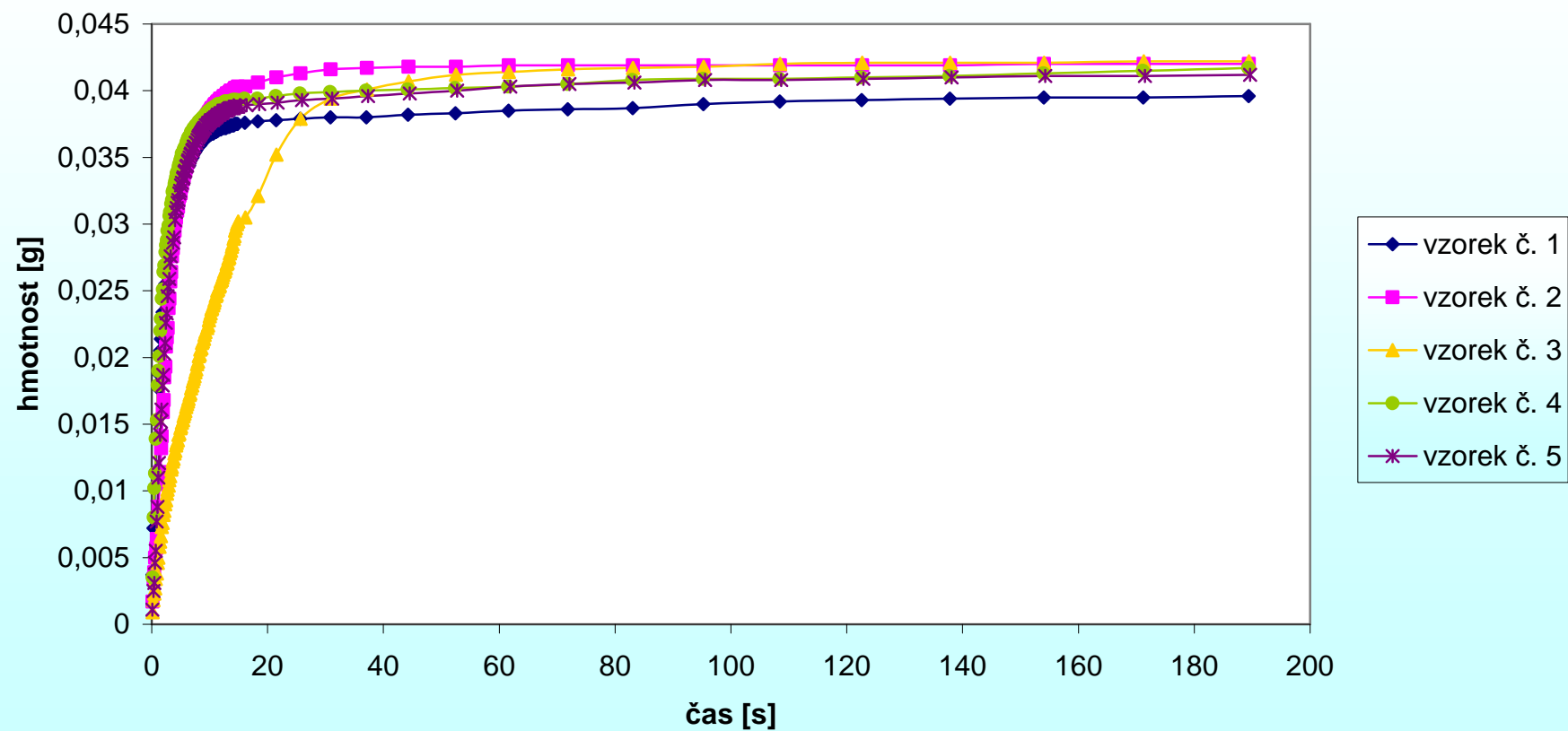
Graf. č. 2: Závislost hmotnosti stolního oleje nasáté do vzorku PVA nanovrstvy na čase.

Dynamika vztlínání EPOXY 1 200 do PVA nanovláknenného vzorku

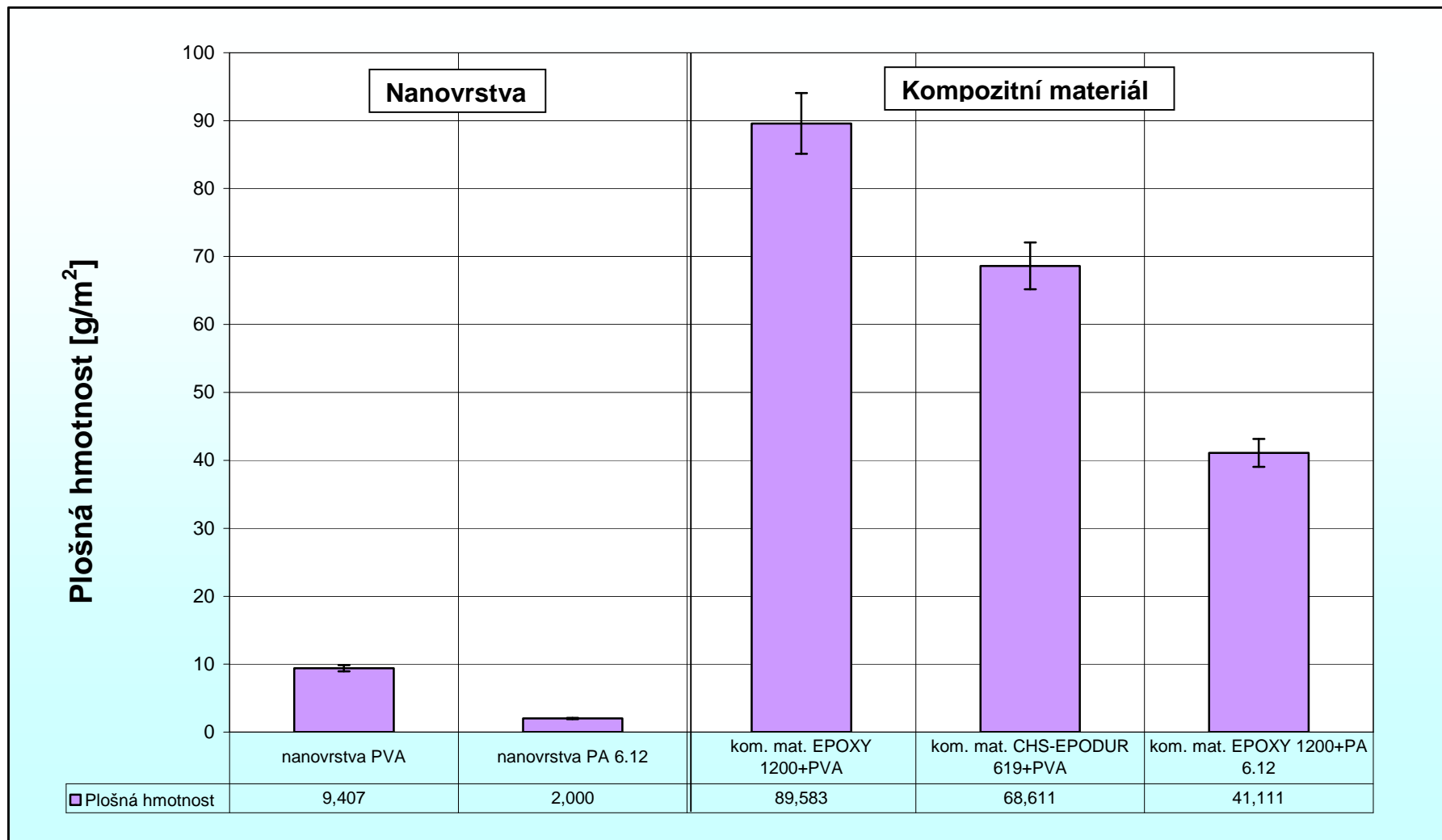


Graf č. 3: Závislost hmotnosti epoxidové pryskyřice EPOXY 1 200 nasáté do vzorku PVA nanovrstvy na čase.

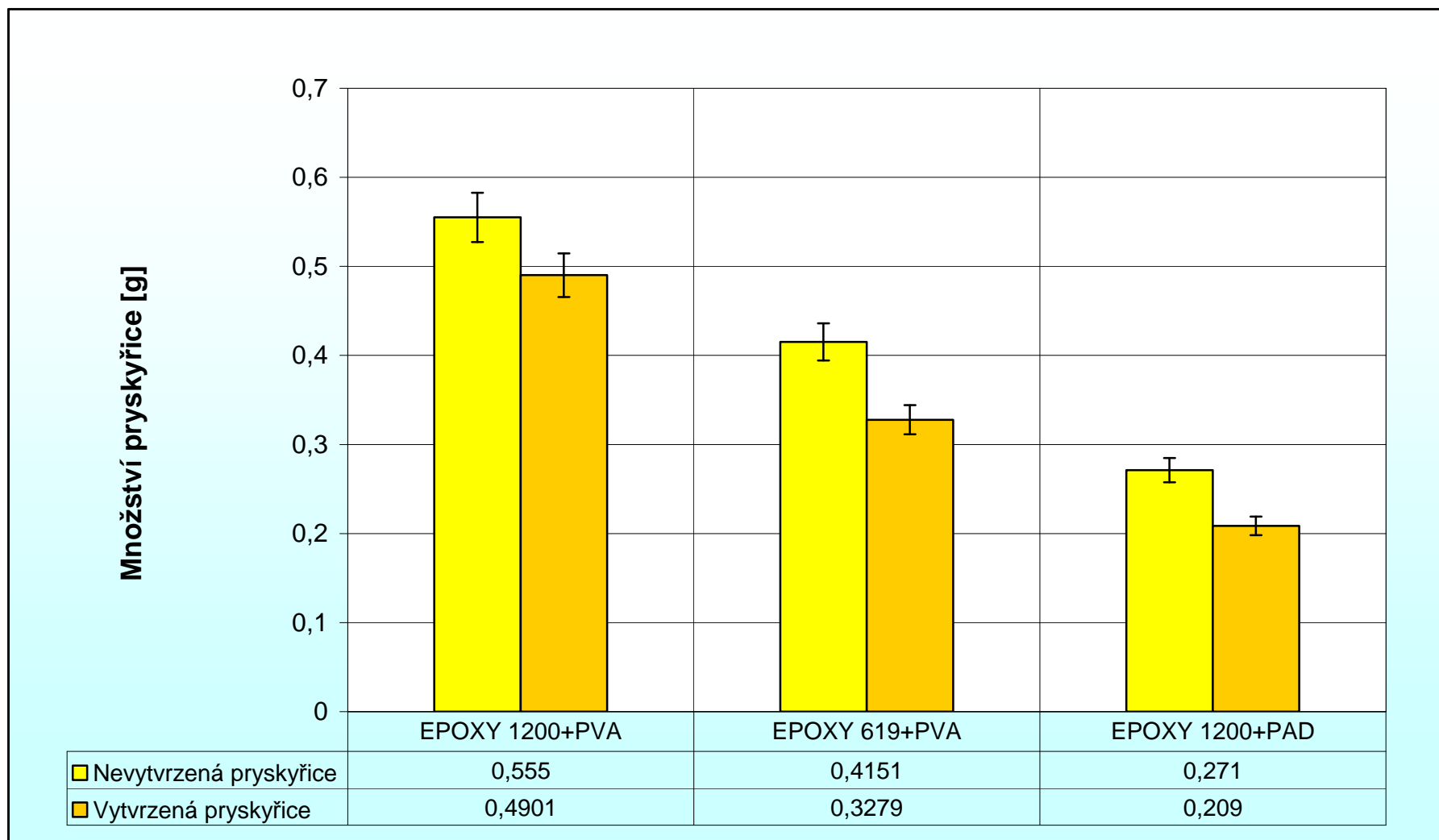
Dynamika vztlínání polyesterové pryskyřice do PVA nanovláknenného vzorku



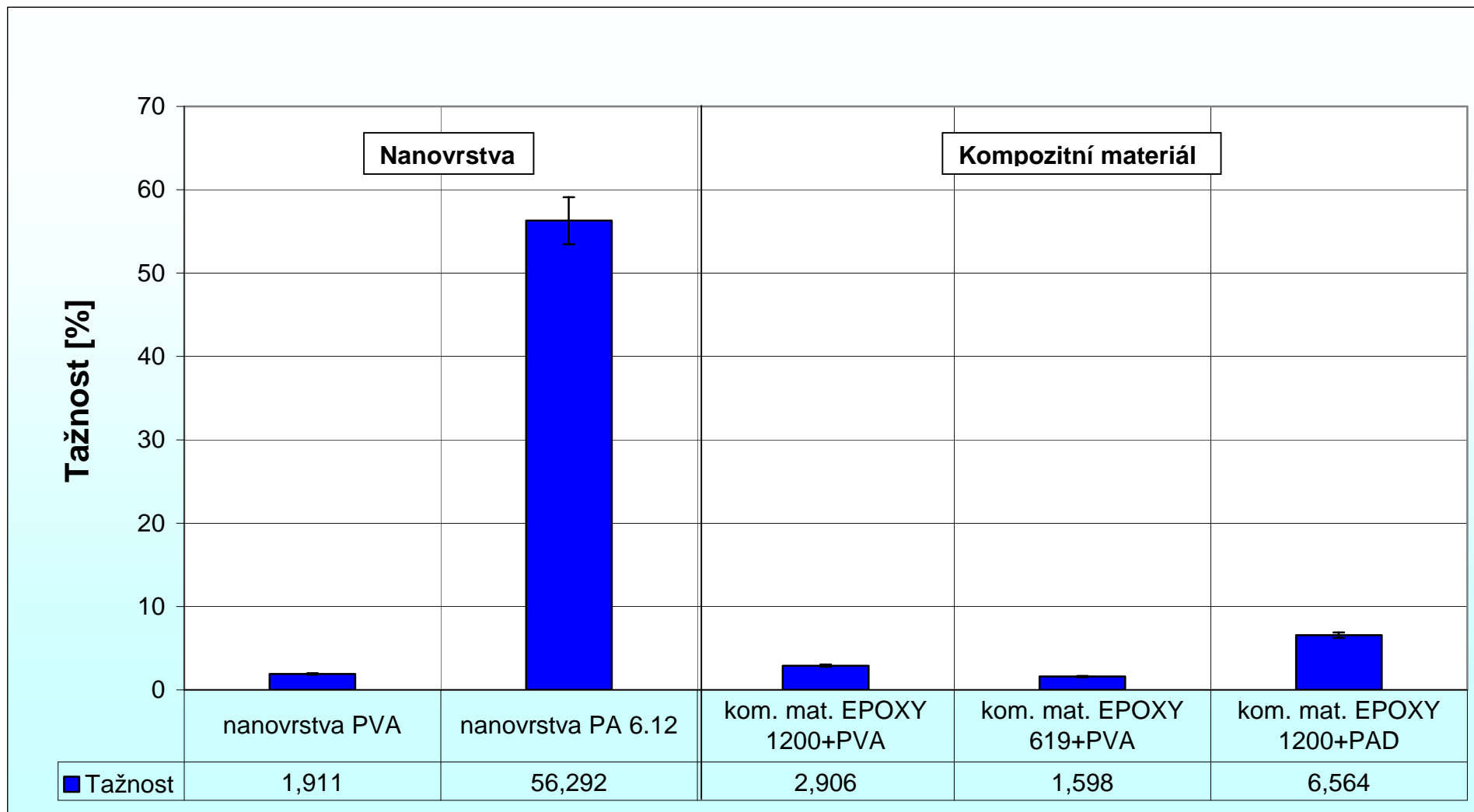
Graf. č. 4: Závislost hmotnosti polyesterové pryskyřice nasáté do vzorku PVA nanovrstvy na čase.



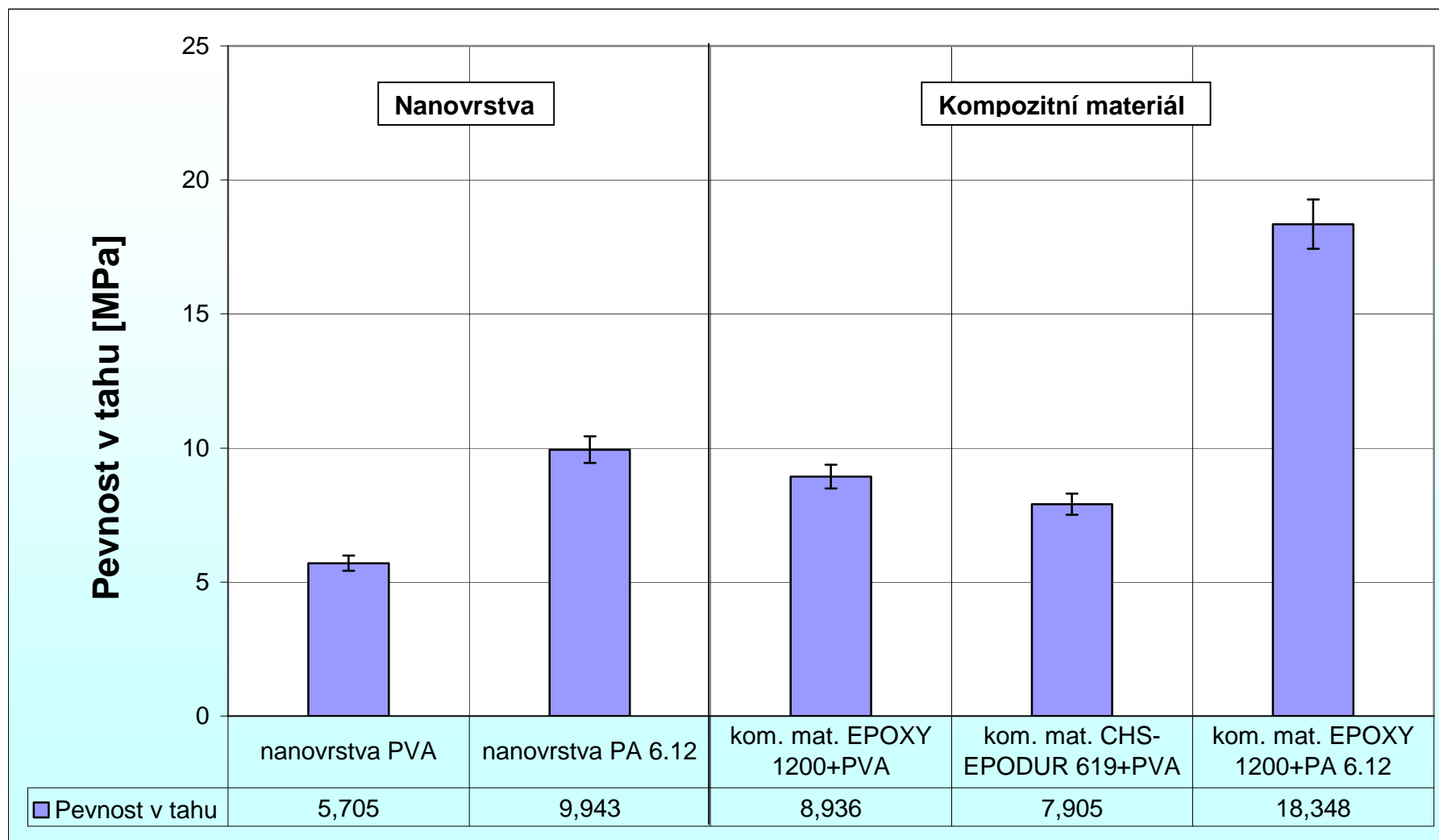
Graf č. 5: Porovnání plošných hmotností jednotlivých druhů kompozitních materiálů a samotných nanovrstev.



***Graf č. 6:** Porovnání množství pryskyřice před a po vytvrzení u jednotlivých druhů kompozitních materiálů*



Graf č. 7: Graf porovnání tažnosti kompozitních materiálů a nanovrstev.



Graf č. 8: Graf porovnání pevností v tahu kompozitních materiálů a nanovrstev.